

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

***Desarrollo de materiales compuestos  
Invar-Carbono y caracterización con  
técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas***



**CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**

**Proyecto Fin de Carrera**



Universidad  
Carlos III de Madrid



***Desarrollo de materiales compuestos Invar-Carbono y  
caracterización con técnicas pulvimetalúrgicas  
avanzadas***

**Este proyecto se ha llevado a cabo en las instalaciones del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales (IMDEA Materiales) y en los laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.**

**Leganés, a 21 de Julio de 2014**

**Autor:** Miguel Pretus Yagüe.

**Tutores:** Dr. Roberto Guzmán de Villoria.

Dr. José Manuel Torralba Castelló.

## **Agradecimientos.**

Este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de muchas personas, así como a la disposición de los equipos necesarios para su realización tanto en el Instituto IMDEA Materiales como en la Universidad Carlos III de Madrid.

En primer lugar me gustaría hacer una mención especial a mis dos tutores de proyecto, Roberto Guzmán de Villoria y José Manuel Torralba Castelló, por toda su colaboración, orientación y apoyo mostrado desde el primer hasta el último momento de este trabajo. Gracias también por haberme dado la oportunidad de desarrollarme en este entorno profesional y haber confiado en mí para la realización de este proyecto.

Agradecer también a la Universidad Carlos III de Madrid por la formación dada en todos estos años de carrera y al Instituto IMDEA Materiales por proporcionarme todo lo necesario para la correcta realización de este trabajo y hacerme sentir muy cómodo en su entorno de trabajo.

A mis compañeros de grupo Pablo, Manoli y Luis por toda la ayuda que me habéis dado sin importar cuán difícil o costosa fuera. A mis compañeros Arcadio y Marta y a los técnicos Marcos, Vanesa, José Luis, Miguel y Juan Carlos por todo lo que he aprendido en estos meses gracias a vosotros, por todas las horas compartidas y por el apoyo mostrado en los momentos no tan buenos que haya podido tener durante este trabajo.

Al resto de mis compañeros de la planta baja y al resto de personas del Instituto, gracias por todos los momentos compartidos, no habría sido igual esta experiencia sin el buen ambiente que ayudáis a crear siempre. A Bonta, porque siempre los inicios son difíciles pero con tu ayuda lo fueron menos, y a Nerea García, por tu ayuda en los laboratorios de la Universidad. A José y Eva por conseguir que entrara y saliera de IMDEA todos los días con una sonrisa.

A mis amigos y compañeros de universidad, gracias por hacer de estos 7 años de carrera una etapa inolvidable para el futuro.

A mi gente de toda la vida, que siempre están ahí, y a aquellas personas que van apareciendo poco a poco pero que igualmente son importantes.

Y por último pero quizá más importante, a mis padres, hermana y familia, sin ellos nada de esto se habría convertido en una realidad. Gracias por todo el apoyo que me habéis dado en estos meses, pero sobre todo, por el que me brindáis todos y cada uno de los días de mi vida.

A todos, GRACIAS.

Miguel.

## Resumen

Los materiales compuestos de matriz metálica (MCMs) son materiales muy atractivos para ser empleados en multitud de aplicaciones y áreas de la ingeniería. Aunque existen muchos casos de estudio relacionados con este tipo de materiales, la mayoría de los esfuerzos han sido dirigidos a potenciar y desarrollar materiales compuestos de matriz polimérica. Este proyecto tiene como interés fundamental analizar un material compuesto formado por Invar (aleación de hierro y níquel) que constituirá el componente principal (matriz) y por nanotubos de carbono (CNTs) que constituirán el componente secundario (refuerzo). Para ello, se formarán diferentes composiciones del material compuesto señalado, en función de la mayor o menor cantidad de carbono presente (0%, 5%, 10% y 20% en peso sobre el material metálico).

Los nanotubos de carbono son un material relativamente moderno que posee excepcionales propiedades, tanto mecánicas como térmicas y eléctricas. La introducción de este material como refuerzo en metales puede dar lugar a la obtención de materiales con propiedades muy interesantes. En la primera parte de este trabajo se compararán y estudiarán dos métodos diferentes para la obtención del material compuesto deseado: por un lado, la síntesis de nanotubos de carbono sobre partículas de Invar por la técnica de Deposición Química en fase Vapor (CVD) y por otro, la mezcla directa de polvos de Invar y nanotubos de carbono comerciales. Independientemente del método utilizado, se obtendrá una mezcla de polvos que deberá ser compactada para la obtención final del material.

La segunda parte de este trabajo se centrará en el estudio y análisis de propiedades *mecánicas* (como la dureza y la resistencia a la compresión), *físicas* (densidad), *eléctricas* (conductividad eléctrica) y *magnéticas* (temperatura de Curie) del material compuesto obtenido, así como su microestructura. Para ello, se utilizarán diferentes equipos situados en el Instituto Madrileño de Estudios Avanzados (IMDEA) Materiales y en la Universidad Carlos III de Madrid.

# INDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO .....	7
1.1. Motivación. ....	8
1.2. Objetivos. ....	8
2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA .....	9
2.1. Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM) .....	10
2.2. Invar .....	13
2.3. Materiales nano-estructurados y multifuncionales: CNTs. ....	14
2.4. Síntesis de Nanotubos de Carbono (CNTs).....	17
2.4.1. La técnica de deposición química en fase vapor (CVD). ....	17
2.5. Integración del refuerzo en la matriz metálica: Molienda de alta energía. ....	21
2.5.1. Estado del arte: Molienda mecánica para la obtención de MCMMs.....	24
2.6. Compactación y sinterización de polvos.....	25
2.6.1. Sinterización por paso de corriente eléctrica .....	26
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Materiales.....	28
3.2. Método de síntesis de CNTs. ....	29
3.2.1. Sistema de Deposición Química en Fase Vapor (CVD). ....	29
3.2.2. Ciclos de tratamiento.....	30
3.3. Molienda mecánica. ....	32
3.4. Consolidación por sinterización.....	32
3.5. Medida de las propiedades del MCMM obtenido.....	37
3.5.1. Propiedades físicas.....	38
3.5.1.1. Densidad.....	38
3.5.2. Propiedades mecánicas.....	37
3.5.2.1. Dureza. ....	37
3.5.2.2. Resistencia a la compresión. ....	39
3.5.3. Propiedades eléctricas. ....	40
3.5.3.1. Conductividad Eléctrica. ....	40
3.6. Técnicas de caracterización.....	41
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido. ....	42
3.6.2. Difracción de Rayos X. ....	42

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS .....	43
4.1. Influencia de los diferentes parámetros en la técnica de CVD.....	44
4.1.1. Influencia de la temperatura en el proceso de síntesis. ....	45
4.1.2. Influencia del tiempo en el proceso de síntesis. ....	47
4.1.3. Influencia del caudal de gas precursor en el proceso de síntesis.....	49
4.1.4. Caracterización de los CNTs sintetizados por CVD. ....	51
4.2. Obtención del material mediante molienda de alta energía. ....	54
4.3. Consolidación de los polvos.....	63
4.4. Análisis de las propiedades del MCMM obtenido. ....	66
4.4.1. Propiedades físicas. ....	66
4.4.1.1. Densidad.....	69
4.4.2. Propiedades mecánicas.....	66
4.4.2.1. Dureza. ....	66
4.4.2.2. Resistencia a la compresión. ....	72
4.4.3. Propiedades eléctricas. ....	74
4.4.3.1. Conductividad eléctrica.....	74
4.4.4. Propiedades magnéticas.....	74
4.5. Caracterización del MCMM obtenido .....	76
4.5.1. Difracción de Rayos-X.....	78
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	80
6. REFERENCIAS.....	82

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO**

## **1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.**

### **1.1. Motivación.**

La motivación fundamental de este proyecto es encontrar potenciales aplicaciones de uso de un material compuesto de matriz metálica específico, en función de las diferentes propiedades que posea. Hoy en día este tipo de materiales están muy solicitados y es necesario realizar investigaciones que nos aporten nuevas vías de trabajo.

En concreto, el material compuesto a analizar es el formado por Invar (una aleación de hierro y níquel) y carbono, en una de sus formas más peculiares, los nanotubos. Se sabe que ambos compuestos por sí mismos poseen propiedades muy interesantes, por lo que, combinándolos, se espera obtener un material aún más atractivo. Se estudiarán a fondo las diferencias existentes entre dos modos diversos de obtención de dicho material, así como sus propiedades en función de la cantidad de carbono introducida en la matriz metálica.

### **1.2. Objetivos.**

Este proyecto tiene como objetivo fundamental el estudio de un material compuesto de matriz metálica, Invar – Carbono, y sus respectivas propiedades mecánicas, físicas, micro-estructurales y eléctricas.

Dicho estudio se centrará en dos partes bien diferenciadas. La primera parte consistirá en analizar varios métodos para la formación de dicho material compuesto (**1.** Obtención del material a partir de polvos de Invar sobre los que se han crecido nanotubos de carbono (CNTs) mediante la técnica de Deposición Química de Vapor, **2.** Obtención del material a partir de mezcla directa de polvos de Invar con nanotubos de carbono comerciales mediante la técnica de molienda mecánica), mientras que en la segunda parte se tratará de analizar la viabilidad de dicho material en la vida real a partir de los resultados obtenidos experimentalmente en cuanto a sus propiedades se refiere.



## **CAPITULO 2**

### **INTRODUCCIÓN TEÓRICA**

## 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.

### 2.1. *Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MCMM)*

Resulta muy difícil imaginar un gran progreso en ciertos sectores como la construcción, la automoción, el aeroespacial, el energético o el biomédico sin la creación y desarrollo de nuevos materiales compuestos con mejores propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Los nanomateriales compuestos por carbono, debido a sus magníficas propiedades, son considerados como los materiales más prometedores para la próxima generación de materiales compuestos.

Los *nanotubos de carbono* (CNTs) como refuerzos en *materiales compuestos de matriz metálica* (MCMM) han suscitado una gran expectación en el mundo de la investigación en los últimos años debido a su gran impacto en cuanto a las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas se refiere [1]. Esto es debido a que los CNTs poseen propiedades mucho mejores en comparación con cualquier otro metal conocido hasta ahora.

Aunque los CNTs parezcan ser un muy buen refuerzo en materiales compuestos, su uso no está muy extendido, debido a la incertidumbre mostrada en las propiedades finales de los compuestos analizados, mejorándolas en algunos casos y empeorándolas en otros [1].

La mayoría de las investigaciones sobre el uso de CNTs como refuerzo de materiales compuestos que han tenido lugar hasta el momento, se han centrado en el refuerzo de matrices poliméricas y cerámicas, mientras que se han realizado relativamente pocos estudios con matrices metálicas. Esto es debido al hecho de que para el primero no se requieren altas temperaturas a la hora de compactar el material, al contrario que para los últimos. El hecho de que haya pocos estudios acerca de refuerzos en matrices metálicas es sorprendente, ya que la mayoría de los materiales estructurales usados hoy en día son metales.

Un amplio abanico de procesos han sido empleados para fabricar MCMM con CNTs; sin embargo, la técnicas más comúnmente empleadas son las relacionadas con la pulvimetalurgia, como por ejemplo, molienda mecánica seguida por sinterización. Los MCMM de CNT/Al son los más característicos de este tipo de materiales. Ha quedado demostrado en sucesivas investigaciones [2] que la introducción de CNTs en aluminio dan lugar a mejores propiedades que el propio aluminio puro.

Uno de los mayores obstáculos para poder crear materiales compuestos resistentes y con alto grado de conductividad térmica y eléctrica reside en la dificultad de lograr una buena dispersión de las nanoestructuras de carbono en la matriz, debido a que los nanomateriales formados por carbono tienden a formar aglomerados [3].

Existen diversos modos de conseguir una mejor dispersión de este tipo de refuerzos en la matriz. El más común de todos se basa en un simple mezclado de los materiales en forma de polvos mediante molienda mecánica o molino de bolas. Sin embargo, este proceso puede

## 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

provocar daños en las nanoestructuras de carbono, conllevando automáticamente una menor eficiencia del material como refuerzo y un empeoramiento de sus propiedades.

La figura 1 muestra el concepto de “buena dispersión” del refuerzo en la matriz, suponiendo que tanto el refuerzo como la matriz están en forma de polvos.

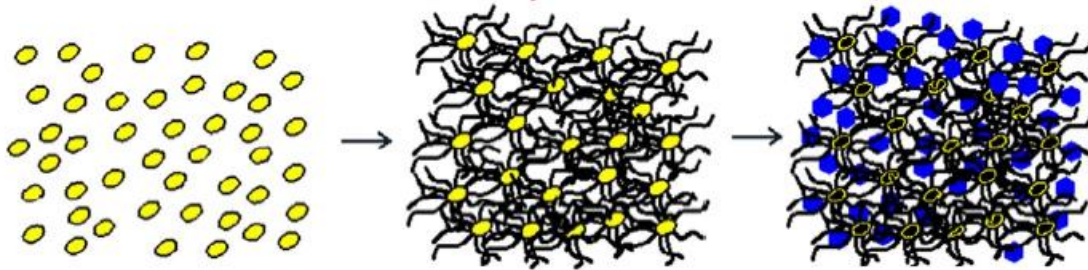


Figura 1: Representación esquemática de la integración del refuerzo en el material compuesto a partir del crecimiento directo desde la superficie de las partículas de la matriz.

Como se ha dicho anteriormente, los materiales compuestos de matriz metálica con refuerzos de CNTs (MM-CNT) se pueden obtener a través de una gran variedad de técnicas. La figura 2 muestra los procesos que se pueden adoptar para la síntesis de MM-CNTs.

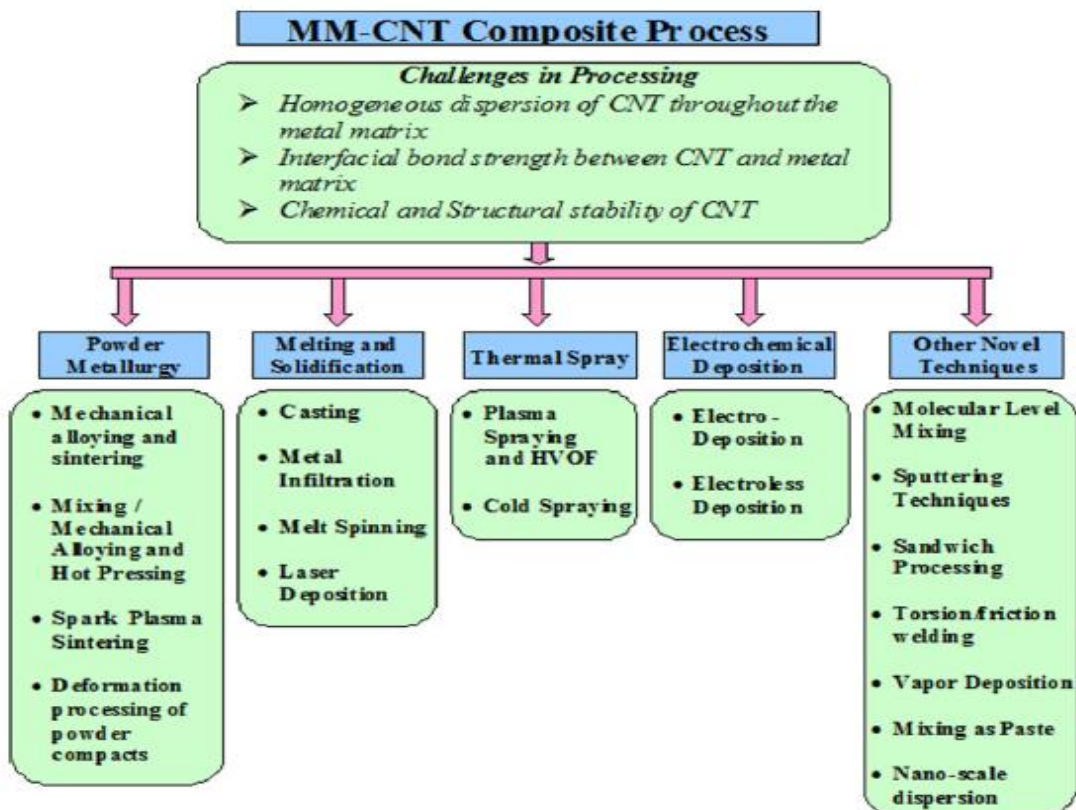


Figura 2: Listado de los diferentes procesos para la obtención de MM-CNTs [4].

La *pulvimetalurgia* es el proceso más comúnmente utilizado para la obtención de dichos materiales. La mayoría de los estudios han sido llevados a cabo mediante este método, sobre todo para los compuestos Al-CNT y Cu-CNT. Algunos investigadores también han realizado materiales compuestos de base Mg, Ni, Ti, Ag o Sn [4]. Los pasos básicos del proceso consisten en mezclar los CNTs con los polvos metálicos mediante molienda mecánica, seguido por la consolidación a alta temperatura. La mayoría de los estudios realizados con Ni-CNTs han sido llevados a cabo mediante la técnica de Deposición Electroquímica.

Independientemente de los pasos seguidos en este proceso, se debe poner especial atención en obtener un buen refuerzo, logrando una dispersión homogénea de los CNTs en la matriz metálica y una buena unión entre ellos, es decir, ambos son factores fundamentales a la hora de conseguir materiales compuestos con buen comportamiento en servicio.

Con el fin de obtener una dispersión homogénea de los CNTs, He et al. [4] crecieron CNTs sobre polvos de Al mediante la técnica de Deposición Química de Vapor (CVD), compactando posteriormente el material a 913K obteniendo un compuesto de Al-5wt% CNT con una densidad relativa del 96%.

A diferencia de lo que pudiera pensarse, no existe una correlación lineal entre el porcentaje de CNTs introducidos en la matriz metálica y el porcentaje de mejora en las propiedades mecánicas; esto es debido a la variación en la microestructura, a los defectos y al nivel de porosidad obtenidos durante los diferentes procesos.

El refuerzo de matrices metálicas con CNTs se ha empleado también con el fin de mejorar las propiedades eléctricas. Se ha demostrado que el compuesto Al-12,5vol-%CNT obtenido mediante pulvimetalurgia mostró un incremento del 66% en la resistividad eléctrica [4].

Como se ha comentado al inicio de este apartado, los MCMM-CNTs se encuentran en pleno desarrollo. Hasta este momento, existen muy pocas aplicaciones o productos comerciales basados en este tipo de materiales [4]. Sin embargo, sí que existen muchas posibles aplicaciones futuras, las cuales se resumen en la tabla 1.

**Tabla 1:** Posibles aplicaciones futuras para los MCMM reforzados con CNTs.

Industry	Application	Property desired
Automobile industry	Break shoes, cylinder liners, piston rings, gears	High strength, wear resistance, good thermal conductivity, low density
Aerospace industry	Aircraft brakes, landing gears	Good wear resistance, good thermal conductivity, low density, high strength
Space applications	High gain antenna boom, structural radiators	Low density, high strength, low coefficient of thermal expansion, good electrical conductivity
Sports industry	Light weight bicycles, tennis and badminton rackets	High strength, high elastic modulus
Electronic packaging	Heat sinks for thermal management, solders	High thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, increased strength
MEMS and sensors	Micro-beams, micro-gears	High elastic modulus, high surface area
Battery and energy storage	Anodes and anode coatings, hydrogen storage materials	Large surface area, high current density, reduced response times, increased H <sub>2</sub> adsorption-desorption rate

## 2.2. Invar

En este proyecto queremos analizar el comportamiento del Invar (aleación de hierro (Fe%64) y níquel (Ni%36)) como material principal de un MCM, utilizando como material de refuerzo nanotubos de carbono.

La propiedad característica de esta aleación metálica es su bajo *coeficiente de expansión térmica* (CTE o  $\alpha$ ) que lo hace único en comparación con cualquier otra aleación. El nombre de “Invar” proviene de la palabra invariable, ya que dicho coeficiente permanece casi constante independientemente del rango de temperaturas en que se encuentre el material.

La figura 3 ilustra bien lo citado anteriormente:

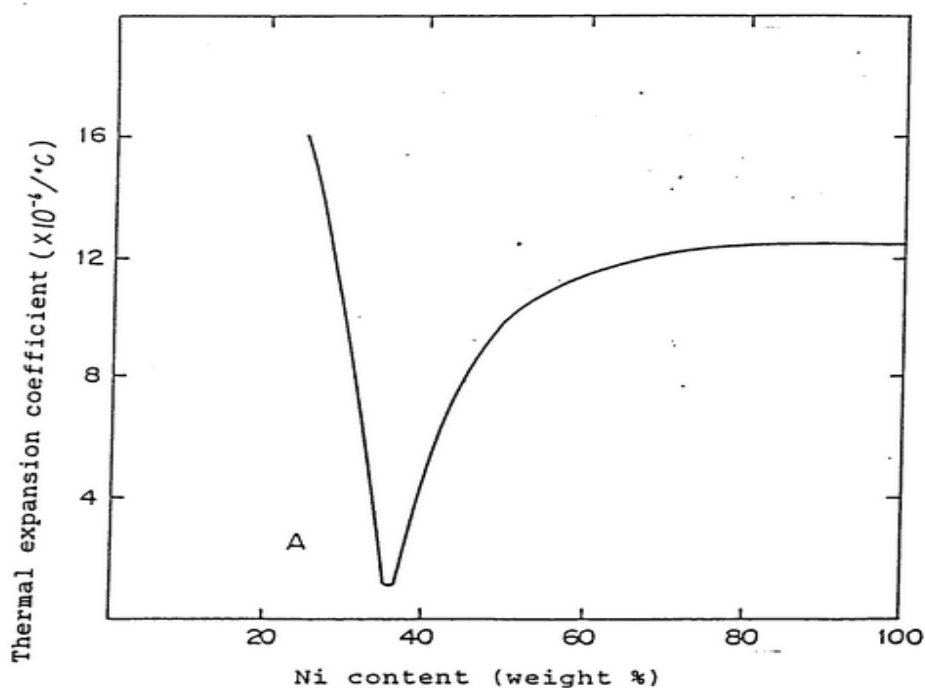


Figura 3: Variación del CTE en función del porcentaje de Níquel que posea la aleación metálica [5].

Se puede observar como con un 36% de níquel en la aleación obtenemos el valor más bajo del coeficiente de expansión térmica. Puesto que en nuestro proyecto usaremos elevadas temperaturas para sinterizar nuestros polvos, que provocarán ciclos muy agresivos de calentamiento y enfriamiento, la ventaja principal de la utilización del Invar será la minimización de las tensiones residuales internas que tienen lugar en el material debido a los cambios bruscos de temperatura. El Invar pues, mantiene las dimensiones y la forma a pesar de las variaciones de temperatura. Otros beneficios que posee este material son la estabilidad en su microestructura y su baja densidad.

El Invar posee un coeficiente de expansión térmica aproximado a  $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mientras que los aceros más comunes poseen valores que oscilan entre  $11$  y  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Por tanto, el Invar es utilizado en aplicaciones donde se requiere una alta estabilidad dimensional, como en instrumentos de precisión, pero también en materiales compuestos para la industria aeroespacial.

### ***2.3 Materiales nano-estructurados y multifuncionales: CNTs.***

La naturaleza demuestra en numerosos ejemplos que es posible un mayor orden en la organización atómica y molecular de la materia, y que este orden puede mejorar las propiedades de los materiales respecto de los convencionales. Tanto es así que en más de una ocasión los científicos se han basado en estructuras biológicas para obtener un material adecuado para una aplicación en particular. De ahí el fuerte interés de los científicos en investigar los nanomateriales. De hecho, algún que otro investigador ha llegado a preguntarse cuestiones como ¿dónde está el límite de optimización en el diseño de materiales?, ¿hasta qué punto estamos haciendo uso de el potencial de la estructura de materia? [6]

#### ***Los nanotubos de carbono, CNTs.***

Desde su descubrimiento en 1991 [7], los CNTs han generado gran actividad en muchas de las áreas de la ciencia e ingeniería por ser un material que presenta una combinación de excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas desconocidas hasta la actualidad.

Como se comentó en el apartado 2.1, esta combinación de propiedades les hace ideales como refuerzo en materiales compuestos para mejorar las propiedades del conjunto del que forman parte. Los casos de refuerzos más comúnmente utilizados son las fibras de alúmina, vidrio, carburo de silicio y carbono. Los CNTs constituyen una potente alternativa por sus reducidas dimensiones, pudiendo llegar a tener diámetros de hasta 1 nm.

Los CNTs se pueden clasificar en función del número de paredes que presentan. Por un lado encontramos los CNTs de pared simple o SWCNTs (*single-walled carbon nanotubes*), que consisten en una única lámina de grafeno enrollada, formando un cilindro de diámetro alrededor de 1 nm. Por otro lado, encontramos los CNTs de pared múltiple o MWCNT (*multi-walled carbon nanotubes*), que consisten en un conjunto de cilindros concéntricos separados por una distancia de 0,35 nm, similar a la separación del plano basal del grafito. Los MWCNTs tienen diámetros entre 2 y 100 nm.

Cualquiera de los dos tipos de CNTs pueden obtenerse mediante varias técnicas. Las primeras consistieron en una variación de los generadores de arco eléctrico empleados para la síntesis de fullerenos. Sin embargo, actualmente la técnica más empleada es la deposición química en fase vapor [8].

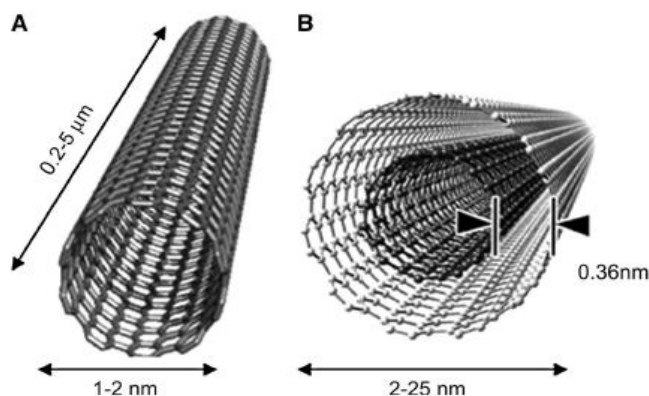


Figura 4: Morfología de los CNTs: a) SWCNT y b) MWCNT [9]

***Breve comentario sobre las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los CNTs.***

Las primeras medidas de las propiedades mecánicas de CNTs se llevaron a cabo en MWCNTs producidos por arco eléctrico [10]. Como se producían pocos CNTs en ese momento, las mediciones se llevaron a cabo con microscopía electrónica de transmisión. Treacy et al. [11] midieron la amplitud de las vibraciones térmicas intrínsecas observadas en TEM y calcularon así un módulo entre 0.41–4.15 TPa de varios MWCNTs. Tres años después Poncheral indujo vibraciones electromecánicas resonantes obteniendo valores entre 0.7 and 1.3 TPa [12]. Sin embargo la primera medición directa la hicieron Wong et al. en 1997 [13]. Emplearon un microscópico de fuerza atómica para medir la constante de rigidez de MWNTs y obtuvieron valores del módulo de Young de 1,28 TPa. Sin embargo, las mediciones definitivas las llevaron a cabo Yu et al. en el año 2000 cuando pudieron hacer medidas de tensión-deformación de un único MWCNT dentro del microscopio electrónico [14], obteniendo 0.27– 0.95 TPa de módulo de Young. Además, muestran en ese trabajo la fractura de MWCNTs a deformaciones de 12% y con tensiones de 11–63 GPa.

En la tabla 2 se resumen los valores de diferentes propiedades para diversos tipos de materiales, entre ellos, los dos tipos de CNTs.

**Tabla 2:** Propiedades mecánicas para diferentes tipos de estructuras.

Propiedad	SWCNT	MWCNT	Fibra de C	Acero
Resistencia a tracción (GPa)	130	11-63	3-7	0,4
Módulo de tracción (GPa)	1000	270-950	200-800	200
Resistencia específica	150-750	200-300	50	0,05
Módulo específico	500-2500	250-500	500	26
Deformación última (%)	20-40	20-40	1-3	25

## 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Por otro lado, los CNTs puros presentan una conductividad eléctrica también excelente. Debido a su naturaleza unidimensional, los portadores de carga pueden viajar a través de los CNTs sin dispersión, lo que significa que el efecto Joule se minimiza. Así, los CNTs pueden transportar densidades de corriente de hasta 100 MA/cm<sup>2</sup> [15] (en la práctica, la densidad de corriente de cableado eléctrico es aproximadamente 400 A/mm<sup>2</sup>). Se han medido valores de conductividad térmica en torno a los 200 W/mK [16] y teóricamente se predice que a temperatura ambiente la conductividad térmica puede llegar a 6000 W/m K (el cobre tiene alrededor de 372-385 W/mK).



## 2.4 Síntesis de Nanotubos de Carbono (CNTs)

Pese a que los nanotubos de carbono se han convertido en uno de los materiales más interesantes hoy en día, incluso después de mucho tiempo de continuado esfuerzo, aún no se ha conseguido obtener ciertos productos que se pensaban posibles no hace mucho. Los problemas con los que se enfrentan los investigadores a la hora de estudiar los CNTs son, principalmente, una producción insuficiente y un coste demasiado elevado de la tecnología usada. Todavía no se ha sido capaz de producir CNTs con buenas propiedades en grandes cantidades y con un coste aceptable.

Entre todas las técnicas existentes en la actualidad para la síntesis de CNTs, la más comúnmente utilizada es la denominada “Deposición Química en fase vapor” (*Chemical Vapor Deposition, CVD*), debido a su bajo coste de instalación y su alto rendimiento productivo.

### 2.4.1 La técnica de deposición química en fase vapor (CVD).

En esta técnica, la descomposición química de un hidrocarburo en fase vapor se consigue con la presencia de un metal catalizador de la reacción. En comparación con otras técnicas, como por ejemplo “descarga por arco eléctrico” o “laser ablation”, CVD permite sintetizar CNTs a relativamente bajas temperaturas, más puros y más estructurados. También permite utilizar cualquier tipo de hidrocarburo (sólido, líquido o gaseoso), usar diferentes tipos de sustratos (polvo, láminas, etc.), obtener CNTs de diferentes formas (alineados o curvados) y controlar mejor los parámetros de crecimiento.

- Aspectos fundamentales del crecimiento de CNTs por CVD.

A continuación, analizaremos brevemente cada uno de los componentes y factores que juegan un papel fundamental en esta técnica.

#### ✓ PRECURSORES DE CARBONO.

Un gran número de moléculas que contengan carbono pueden ser utilizadas como fuentes para el crecimiento de CNTs por CVD. Etileno, acetileno, metano, monóxido de carbono y etanol son los precursores más frecuentes. Debemos tener en cuenta que estos precursores gaseosos no solo llevan carbono sino también otros elementos como hidrógeno y oxígeno, los cuales no son imprescindibles pero que influyen positivamente en el crecimiento de CNTs.

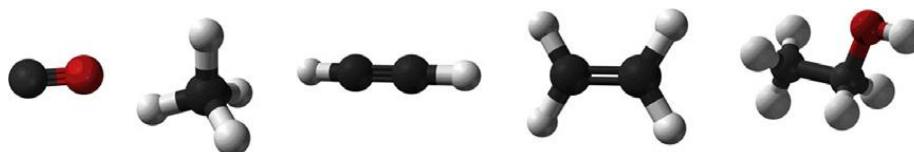


Figura 5: Diferentes moléculas de gases que suelen ser utilizados en el CVD [17].

### ✓ NANOPARTÍCULAS CATALÍTICAS.

Níquel, hierro y cobalto son los catalizadores más comúnmente utilizados para el crecimiento de CNTs por el método de CVD, ya que muestran una buena solubilidad con el Carbono. El tamaño y la forma de las partículas catalizadoras y sus interacciones con los demás componentes del sistema juegan un papel central en el proceso de CVD. Durante la síntesis con CVD, se introduce  $H_2$  para reducir el óxido metálico a metal puro, y es sobre el metal en ese estado sobre el que la descomposición del hidrocarburo y la consiguiente difusión tienen lugar.

### ✓ RELACIONES ENTRE LA MORFOLOGÍA DE LOS CNTs Y LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS.

Las características estructurales de los nanotubos de carbono sintetizados por CVD dependen fuertemente de las condiciones experimentales entre las que se incluyen la preparación y los pre-tratamientos de los catalizadores y las condiciones de síntesis. Así, parámetros como el diámetro interior o exterior o la longitud de los CNTs sintetizados dependerán a su vez de otros parámetros como el tamaño de las nanopartículas, del hidrocarburo utilizado, de la temperatura y tiempo de síntesis, etc. La figura 6 muestra lo comentado anteriormente.

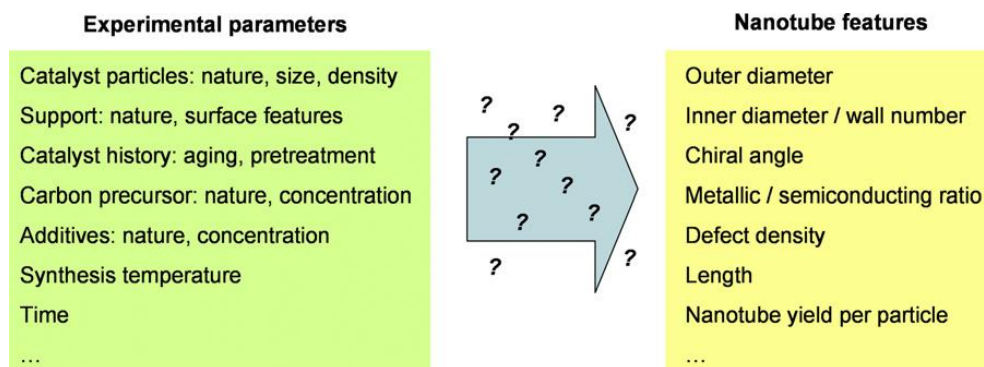


Figura 6: Parámetros de entrada y salida en el proceso de crecimiento de CNTs por CVD [17].

La figura 7 muestra un esquema del equipo experimental empleado para sintetizar CNTs por CVD. El proceso consiste en hacer pasar un hidrocarburo en fase vapor a través de un reactor tubular en el que se encuentra el material que cataliza la reacción a temperaturas entre 600°C-1200°C para descomponer el hidrocarburo. De esta manera, los CNTs crecen sobre la partícula catalítica.

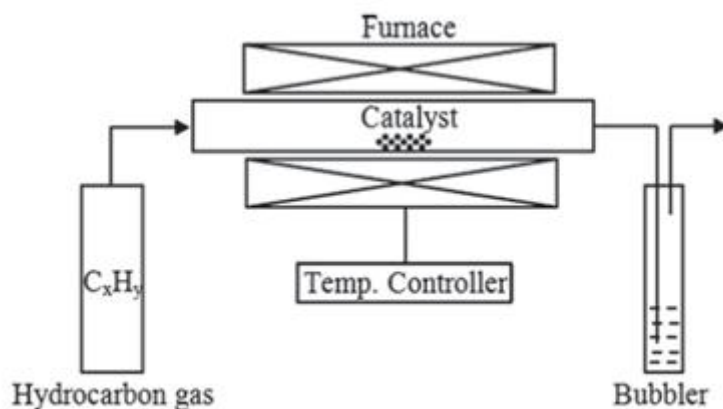


Figura 7: Esquema del equipo empleado en el CVD en su forma más simple.

El mecanismo de crecimiento de CNTs ha sido debatido desde su descubrimiento. Basándose en las condiciones de reacción y el análisis de los productos depositados, muchos grupos de investigadores han propuesto varios modelos de crecimiento que en ocasiones son contradictorios. A pesar de ello, algunos aspectos del proceso parecen claros.

Por ejemplo, cuando el hidrocarburo en fase de vapor entra en contacto con las nano-partículas metálicas, primero se descompone en especies de carbono e hidrógeno; el hidrógeno prosigue su camino a través del tubo y el carbono se disuelve en el metal. Cuando este alcanza el límite de solubilidad del carbono a esas condiciones de presión y temperatura, el carbono disuelto comienza a precipitar y cristaliza en forma de red cilíndrica sin enlaces sueltos, dando lugar a una estructura estable. La descomposición libera calor (proceso exotérmico) al metal circundante, mientras que la cristalización del carbono absorbe calor de la zona de precipitación sobre la nanopartícula (reacción endotérmica). Este gradiente térmico dentro de la partícula metálica mantiene el proceso de crecimiento.

Llegados a este momento, se pueden diferenciar dos casos generales, esquematizados en la figura 8. Cuando la interacción partícula-sustrato es débil (el metal presenta un ángulo de contacto agudo con el sustrato), el hidrocarburo se descompone sobre la superficie superior del metal, y el carbono difunde a través de la partícula hacia el sustrato y el CNT precipita alrededor de la base de la partícula, empujándola y separándola del sustrato. Mientras la superficie superior de la partícula esté expuesta a la descomposición de hidrocarburo “fresco”, el CNT continúa creciendo. Una vez que el metal está totalmente recubierto por un exceso de carbono, su actividad catalítica decrece y el CNT finaliza su crecimiento. Este modelo se conoce como “crecimiento desde la punta” o “tip-growth model” en inglés.

En el otro caso (figura 8b), cuando la interacción del catalizador-sustrato es fuerte (el metal presenta un ángulo de contacto obtuso con el sustrato), la descomposición inicial del hidrocarburo y la difusión de C ocurre de una manera similar al caso anterior, pero la precipitación del CNT no arranca la partícula metálica del sustrato; así, la precipitación es obligada a emerger de la superficie superior. Al principio el C cristaliza en forma de cúpula

esférica, que luego se extiende en forma de cilindro. La consiguiente deposición de hidrocarburo tiene lugar en la superficie periférica inferior del metal, y el C disuelto difunde hacia arriba en la dirección de crecimiento, así, el CNT crece con la nanopartícula catalítica enraizada en la base, denominándose este modelo de crecimiento “crecimiento desde la base” o “base-growth model” en inglés.

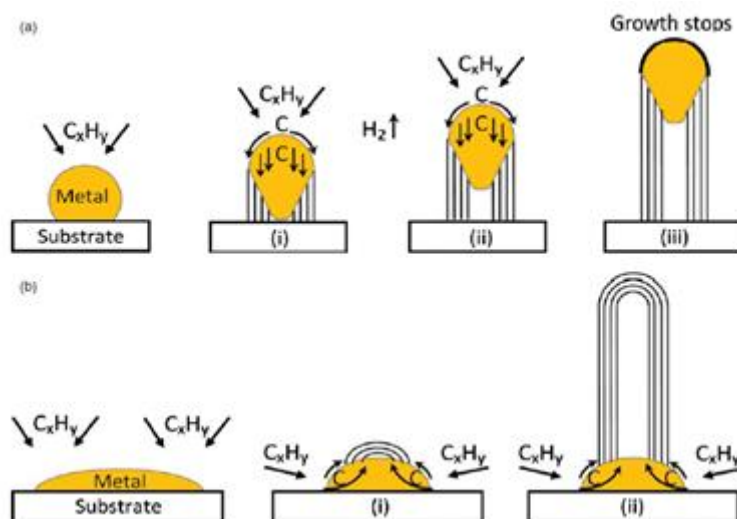


Figura 8: Mecanismos de crecimiento de CNTs sobre la nano-partícula catalítica, diferenciando el modelo a) crecimiento desde la punta o b) crecimiento desde la base.

Es por todos conocido que los hidrocarburos se descomponen fácilmente a altas temperaturas. Esta descomposición térmica se conoce como Pirólisis. Sin embargo, en presencia de adecuadas partículas catalizadoras, un hidrocarburo puede ser descompuesto a bajas temperaturas (pirólisis catalítica). La clave del crecimiento de CNTs por CVD es conseguir lograr la descomposición del hidrocarburo sólo en la superficie del metal e impedir su descomposición espontánea en el aire. Para ello, se recurre a controlar el proceso mediante varios parámetros fundamentales: adecuada selección del hidrocarburo y de las partículas catalíticas, adecuada concentración de ambos, temperatura y tiempo de síntesis, etc.

### 2.5 Integración del refuerzo en la matriz metálica: Molienda de alta energía.

En este apartado analizaremos los conceptos teóricos del proceso de molienda de alta energía, que como se comentó en el apartado 2.1, es el utilizado para la formación de un MCMM con CNTs como refuerzo.

Las técnicas usadas en pulvimetalurgia tienen como finalidad realizar una buena distribución del refuerzo en la matriz del material compuesto. Un punto crítico en estas técnicas se da a la hora de mezclar los constituyentes, generalmente en forma de polvos, ya que se pueden formar aglomeraciones que empeoren las propiedades del material final. Una disminución en el tamaño de las partículas del refuerzo puede conllevar un incremento tanto en la resistencia mecánica como en la ductilidad, al igual que la posibilidad de formación de conglomerados. La molienda mecánica es una técnica de procesamiento de polvos que implica la repetición continuada de fenómenos como soldadura, fractura y resoldadura de las partículas que constituyen la mezcla de polvos (metálicos + refuerzo) y que tiene lugar en el interior de un aparato conocido como molino de bolas de alta energía. El punto más importante de este proceso es el que ocurre cuando las partículas del polvo quedan aprisionadas entre las bolas de acero dando lugar a los fenómenos de fractura y soldadura citados.

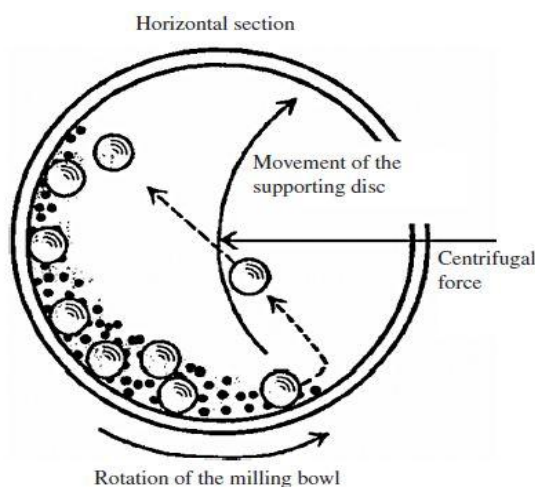


Figura 9: Recreación del movimiento de las bolas en el interior de la vasija durante el proceso de molienda mecánica.

Hoy en día, las relaciones existentes entre los fenómenos que tienen lugar en el proceso, las características del material obtenido después del proceso y las propiedades mecánicas del material una vez compactado, no están bien definidas [18].

A continuación se analizan cada uno de los factores fundamentales que actúan en este proceso:

- **Materias primas.**

Las materias primas utilizadas son polvos cuyas partículas suelen tener un tamaño aproximado del orden de 1-200  $\mu\text{m}$ . Generalmente, el tamaño de las partículas no es un parámetro crítico. El tamaño de las partículas decrece exponencialmente con el tiempo y alcanza un valor mínimo de unas pocas de micras a los pocos minutos de proceso.

- **Tipo de molino.**

Existen diversos equipos para moler y producir polvos aleados. Suelen diferenciarse en factores como la capacidad, la eficiencia y complementos adicionales para el enfriamiento, calentamiento, etc. Los tipos de molinos de bolas más comunes son los llamados “Planetarios”. Este equipo de molienda debe su nombre al movimiento de giro en forma de rotación planetaria de su vasija, la cual está situada sobre un disco giratorio, mientras que un mecanismo especial hace que giren sobre sus propios ejes. Las fuerzas centrífugas producidas tanto por la rotación de la vasija sobre sí misma como por la rotación del disco sobre la vasija actúan ambas sobre el contenido de ésta, es decir, los polvos y las bolas de acero. Debido a que el cuenco y el disco giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones opuestas. Esta es la causa de que las bolas de acero suban por las paredes del cuenco y luego caigan, impactando unas con otras y machacando los polvos.

Por tanto, dependiendo del tipo, cantidad y propiedades finales requeridas del material (polvo) se elegirá un tipo de molino u otro.

- **Variables del proceso.**

La molienda mecánica es un proceso complejo influenciado por un amplio número de factores que necesitan ser optimizados con el fin de lograr un producto de buena calidad. Algunos de estos parámetros son:

1. Tipo de vasija: El material del que está hecha la vasija es importante ya que debido al impacto de las bolas con la pared interior, se puede desprender material de ella y mezclarse con los polvos, contaminándolos o alterándolos químicamente. Los materiales más comunes son acero inoxidable endurecido o acero endurecido con cromo.
2. Velocidad de molienda: Resulta fácil intuir que cuanto más rápida es la velocidad de giro de la vasija mayor energía será aplicada al polvo y mayor temperatura se alcanzará. Generalmente, existe una velocidad máxima de rotación que no deberá ser sobrepasada por motivos de seguridad y por conseguir una buena eficiencia del proceso.

3. Tiempo de molienda: El tiempo de molienda es el parámetro más crítico e importante. Normalmente, el tiempo escogido es el necesario para alcanzar un estado estacionario entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas. El tiempo requerido varía dependiendo del tipo de molino, de ratio bolas-polvo o de la temperatura que se puede llegar a alcanzar en dicho proceso.

El tiempo de molienda debería ser aquel que nos haga mejorar al máximo las propiedades finales de nuestro material, pero como se puede observar, es una tarea bastante complicada.

4. Bolas: Los materiales más comunes del que están hechas las bolas son los mismos que para la vasija, con el fin de evitar la contaminación de los polvos. La densidad de las bolas deben ser lo suficientemente alta como para que las bolas provoquen una fuerza de impacto suficiente sobre los polvos.
5. Ratio en peso bolas-polvo (BPR): Este ratio tiene un efecto significativo en el tiempo necesario para lograr una microestructura particular en los polvos. A mayor ratio, menor es el tiempo requerido, ya que el número de colisiones por unidad de tiempo será mayor con un valor alto de dicho ratio.
6. Espacio libre/ocupado en el interior de la vasija: Debido a que el proceso de molienda de las partículas se produce por el impacto ejercido sobre ellas, es necesario que haya espacio suficiente para que las bolas y el polvo se muevan libremente en la vasija. Generalmente, el 50% del volumen se debe encontrar libre.
7. Atmósfera: El principal efecto de la atmósfera que rodea al proceso de molienda está relacionado con la posible contaminación de los polvos. En ocasiones, los polvos son molidos en vasijas previamente evacuadas y rellenas con un gas inerte como Argón. Normalmente, el proceso de carga y descarga de la vasija es llevado a cabo dentro de una “*glove box*”, donde es fácil manejar los aparatos y hay una atmósfera controlada.

### **2.5.1 Estado del arte: Molienda mecánica para la obtención de MCMMs.**

Como se comentó al inicio de esta memoria, en este trabajo se van a obtener diferentes composiciones para un mismo material compuesto de matriz metálica con refuerzo. Así, se quiere reforzar Invar con CNTs en diferentes proporciones (5%, 10% y 20% en peso).

En 2001 se desarrolla un trabajo donde aluminio PM6061 fue reforzado con un 5% en peso por partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . El refuerzo y la matriz fueron introducidos tanto en un molino de bolas de baja energía (150 rpm y 90min) como en un molino de bolas de alta energía (700 rpm y 1.5, 3, 4.5, 6, 8 y 10h).

Los polvos obtenidos después de la molienda a baja energía fueron utilizados como referencia en el estudio. Se analizaron tanto la forma como la sección transversal de dichos polvos. Más tarde, los polvos fueron compactados uniaxialmente en frío mediante un lento incremento de la presión hasta los 200 MPa, para obtener muestras compactadas de unos 25mm de diámetro y 16mm de altura aproximadamente [19].

En dicho estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

- Después de 10h de molienda mecánica se observaron partículas equiaxiales, con una fina y homogénea distribución del refuerzo a lo largo de la partícula.
- Después de 10h de molienda mecánica se observó una disminución del tamaño de la partícula de refuerzo y una mejor distribución de ellas en la matriz.
- Se observó que tanto la dureza como la resistencia a la tracción aumentaban a medida que lo hacía también el tiempo de molienda.

Los resultados de dicho estudio corroboraron la gran influencia que tiene el proceso de molienda mecánica en la obtención de mejores materiales compuestos. Esta mejora es debida a factores como una mejor distribución de las partículas de refuerzo y una disminución de su tamaño, refinamiento del grano y dispersión de los óxidos y carburos.



## 2.6. Consolidación de los polvos.

Para obtener los materiales compuestos finales, es decir, en forma compactada, a partir de los polvos provenientes de la molienda mecánica, se puede recurrir a diversas técnicas de consolidación como pueden ser la *sinterización*, “*hot-pressing*” o “*hot-isostatic pressing*”. Todas ellas son técnicas que utilizan altas temperaturas y/o temperatura combinada con presión.



Figura 10: Material antes y después de la compactación.

La sinterización es una técnica basada en el mecanismo de difusión atómica. El fenómeno de difusión ocurre en cualquier material por encima del cero absoluto, pero se da mucho más rápido a altas temperaturas. En la mayoría de los procesos de sinterización, el material es introducido en forma de polvo en un molde y calentado hasta temperaturas por debajo del punto de fusión. Los átomos de las partículas que forman el polvo difunden a través de los límites de la partícula, uniéndolas y creando la pieza sólida. Gracias a que los materiales metálicos suelen tener altos puntos de fusión, podemos compactar los polvos a altas temperaturas. El control de la temperatura es muy importante durante el proceso debido a que la difusión en los bordes de grano y en el resto del material dependen de la temperatura.

Las figuras 11 y 12 ilustran a la perfección las diferentes etapas por las que pasa el material durante el proceso de sinterización.

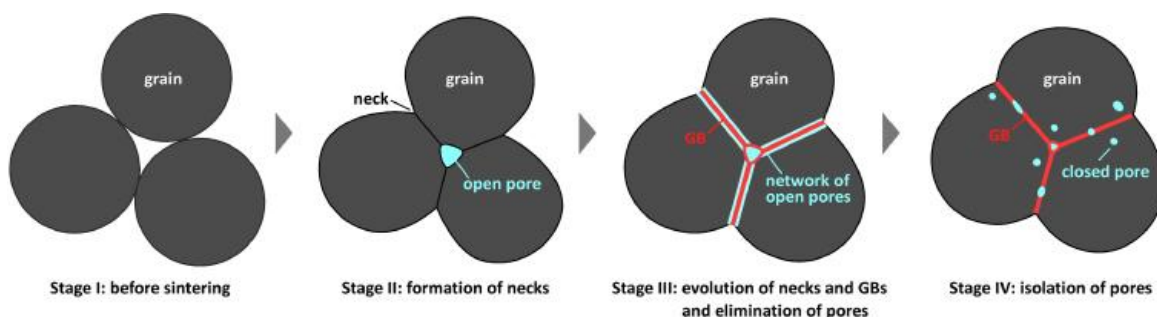


Figura 11: Esquema de las diferentes etapas que constituyen el proceso de sinterización.

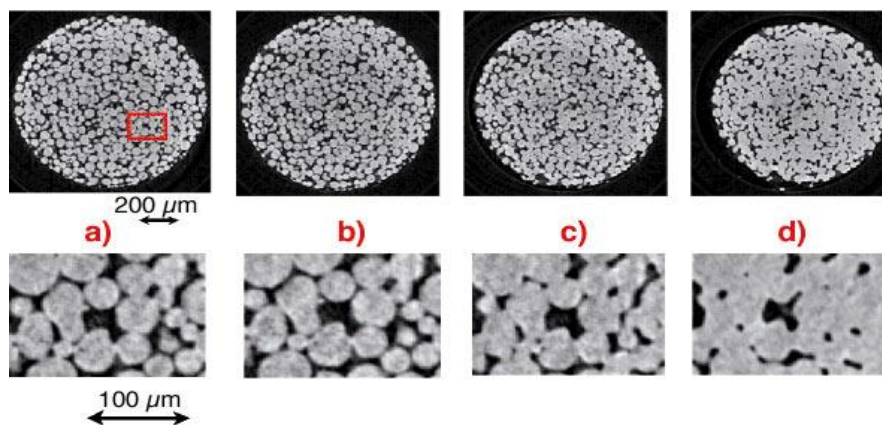


Figura 12: Imágenes de microscopio de las diferentes etapas de sinterización.

A pesar de toda la bibliografía disponible acerca de la producción de MCMMs, existe una falta de comprensión de las relaciones existentes entre los parámetros de la molienda mecánica, las características del polvo utilizado, el proceso de compactación y las propiedades mecánicas del compuesto final.

### 2.6.1. Sinterización por paso de corriente eléctrica.

Muchas investigaciones que utilizaban la sinterización como parte de su estudio, utilizan novedosas técnicas de compactación diferentes al método de sinterización tradicional. Estas técnicas, cuya diferencia reside en el modo de aplicar la temperatura, sólo necesitan de minutos para llevar a cabo la sinterización, mientras que la sinterización tradicional puede conllevar varias horas.

Se trata de pasar corriente eléctrica a través del molde que contiene los polvos del material, y junto a una aplicación de presión, el material prensa y sinteriza de manera simultánea. La combinación de un calentamiento rápido y una presión alta provoca la densificación del material reduciendo la porosidad hasta el punto de casi anularla. Con este tipo de procesos se mantiene la microestructura original y sus propiedades.

## **CAPÍTULO 3**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales.

Los materiales utilizados en este trabajo serán Invar (aleación metálica de Hierro y Níquel) y nanotubos de carbono (CNTs). Sin embargo, obtendremos el material compuesto final a partir de dos materias primas diferentes

1. Usando la técnica CVD para sintetizar CNTs sobre partículas de Invar en forma de polvo y su subsecuente compactación en caliente.
2. Mezclando directamente los polvos de Invar con CNTs comerciales, proporcionados por una compañía, y posterior compactación en caliente.

En resumen, se procede a seguir el siguiente esquema:

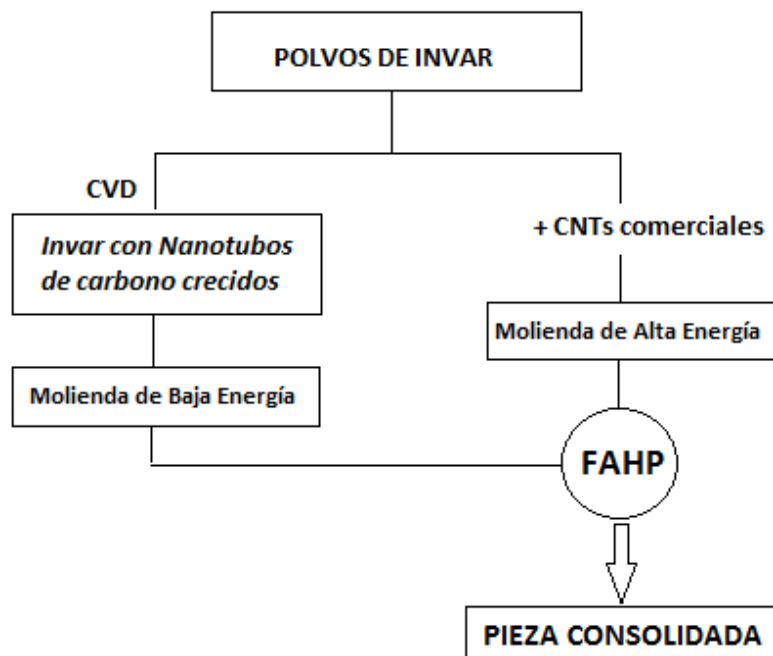


Figura 13; Esquema que rige el desarrollo experimental empleado.

En ambos casos, el Invar utilizado es comercializado por *Sandvik Osprey Powders* mientras que los nanotubos de carbono comerciales utilizados son proporcionados por la empresa ONEX como *carboxylic acid functionalized multi-wall nanotubes*.

### 3.2 *Método de síntesis de CNTs.*

#### 3.2.1. Sistema de Deposición Química en Fase Vapor (CVD).

A continuación, detallaremos el primero de los dos métodos que se han utilizado para la obtención del material compuesto. Para poder realizar el crecimiento de nanotubos de carbono sobre partículas de Invar, debemos disponer de un equipo de laboratorio que, entre otras cosas, disponga de estos tres sistemas:

- Sistema de suministro de gases: Consiste en 3 líneas independientes que suministran respectivamente Etileno, Hidrógeno y Argón. Cada una de estas líneas deben ir acompañadas de reguladores que controlen la cantidad de flujo que pasa por ellas. Por último, una válvula permitirá o impedirá el paso final del flujo de precursor hacia el tubo de cuarzo que atraviesa el horno donde tiene lugar el crecimiento de CNTs.
- Sistema de adquisición de datos: Dividido en:
  - Un sistema de adquisición y control de la temperatura en dos puntos de la longitud del tubo ( $T_f$  o termopar-control en el interior del horno junto a las resistencias térmicas y  $T_s$  o termopar-muestra rodeando el tubo y posicionado longitudinalmente sobre la muestra)
  - Un sistema de adquisición y control del caudal de los gases suministrados.
  - Un software programado en *LabView* de control general y representación de las variables dinámicas.
- Sistema de control de rampas: Consistente en una estructura que permite la movilidad del horno para poder obtener menores tiempos de rampa de calentamiento y enfriamiento.

#### 3.2.2. Ciclos de tratamiento.

Para poder dar comienzo con el test de crecimiento de CNTs se deben realizar una serie de acciones previas; unas tendrán como objetivo la limpieza y calentamiento del horno, con el fin de eliminar posibles impurezas depositadas en las líneas de suministro y dentro del tubo, así como el acondicionamiento térmico del horno, mientras que otras estarán destinadas al tratamiento de la muestra, es decir, reducción y síntesis. Por tanto, dichas acciones se resumen en:

- (1) **Ciclo de limpieza:** Tanto de las líneas de suministro de gases como del tubo de cuarzo que contiene la muestra. Se comienza con etileno, hidrógeno y argón (limpieza de líneas), para continuar únicamente con Argón (limpieza del tubo). Duración aproximada de 5 minutos.
- (2) **Ciclo de calentamiento:** Calentamiento del horno hasta una temperatura cercana a la de síntesis (600°C aproximadamente). Se trata de una rampa ascendente de unos 10 minutos en presencia de Hidrógeno y Argón.
- (3) **Ciclo de estabilización:** Con la finalidad de conseguir un perfil homogéneo de la temperatura del horno. Este ciclo tendrá una duración aproximada de 5 minutos.
- (4) **Ciclo de reducción de la muestra:** En este momento se introduce la muestra en la sección central del tubo. La muestra serán aproximadamente unos 150 mg de polvo de Invar situados sobre una barquilla cerámica. Este ciclo se extiende por un intervalo de 15 minutos aprox. En un momento dado, el horno se mueve, colocándose la muestra en el interior del horno.
- (5) **Ciclo de síntesis:** Se introduce etileno ( $C_2H_4$ , gas precursor) como fuente de carbono para la síntesis de CNTs. Esta etapa tendrá diferentes intervalos de tiempo, puesto que estudiaremos la influencia que tiene el tiempo de síntesis como factor del proceso.
- (6) **Ciclo de enfriamiento:** Se mueve el horno de nuevo, dejando de estar la muestra en el interior del horno, con su consiguiente enfriamiento hasta temperatura ambiente.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La figura 14 muestra gráficamente los ciclos detallados anteriormente y que permiten el crecimiento de CNTs sobre las partículas de Invar.

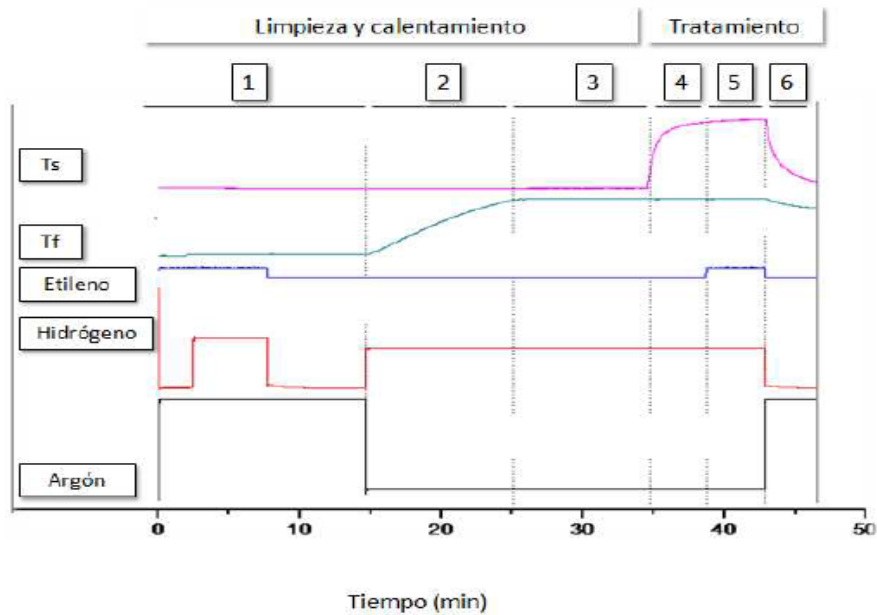


Figura 14: Esquema de un ciclo de crecimiento completo.

Esta parte del proyecto tiene dos objetivos fundamentales:

1. Obtener una gran cantidad de material compuesto (polvos de Invar + CNTs) con unas condiciones de tiempo de síntesis, temperatura de síntesis y flujo de gas precursor determinadas, que posteriormente será molido y compactado, y finalmente comparado con el mismo material obtenido por el método de mezcla directa.
2. Obtener una tabla-resumen que relacione los valores de ganancia en masa de carbono depositada sobre la masa inicial de Invar en función de los diferentes parámetros que rigen el proceso.

### 3.3. *Molienda mecánica.*

Tanto en el caso en el que el material compuesto de matriz metálica sea obtenido mediante el proceso de síntesis (CVD) como en el caso en el que se obtenga mediante mezcla directa, se procederá a la realización de la molienda de los polvos.

Así, para cada composición (0%, 5%, 10% y 20% en masa de CNTs) del material se ha realizado molienda mecánica. Este proceso está influenciado por muchos parámetros, los cuales se mantuvieron fijos durante todos los ensayos:

- Tipo de molino: Tipo planetary “Pulverisette 6”.
- Tiempo de molienda: 180 minutos (3 horas).
- Velocidad de rotación de la vasija: 300 rpm.
- Ratio en peso bolas/polvos:  $171.25 / 12 \approx 14.3$

Los conceptos teóricos que rigen esta técnica de procesamiento se explicaron detalladamente en el Capítulo 2. Pero podemos concluir que tras realizar este proceso, obtenemos unos polvos mucho más finos y seguramente con una distribución homogénea de los CNTs en el Invar.

### 3.4. *Consolidación por sinterización.*

Una vez se tienen los polvos molidos para cada una de las composiciones, el siguiente paso que se dará será convertir dichos polvos en piezas sólidas y compactas. Para ello, se utilizará un equipo, conocido como Gleeble 3800, que se caracteriza por la realización de simulaciones de procesos físicos a pequeña escala. En nuestro caso, realizaremos compactación por sinterización mediante el paso de corriente eléctrica, fenómeno físico-químico descrito en la primera parte de esta memoria, conocido también con el nombre de “*Field Assisted Hot Pressing*” (FAHP) en inglés.

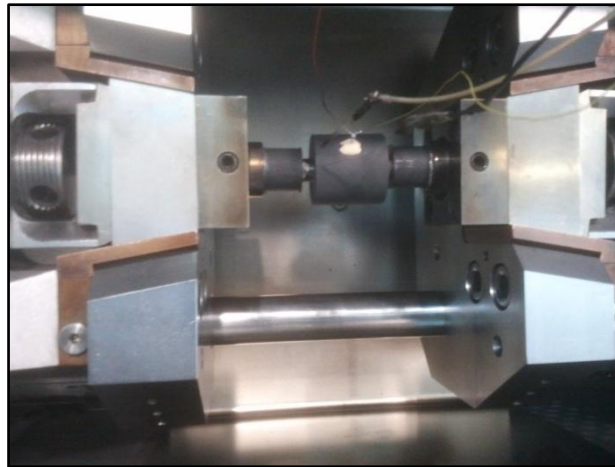
El proceso de sinterización se lleva a cabo en el interior de una cámara cerrada, la cuál se encontrará “al vacío” durante el tiempo que dura el ensayo. Previamente, los polvos se introducen en un molde cilíndrico macizo de 10 mm de diámetro interior y unos 30 mm de diámetro exterior. El molde se cerrará en sus extremos mediante unos cilindros macizos de diámetro algo menor al diámetro interior del molde, a través de los cuales, la máquina ejercerá la presión a los polvos, mediante su desplazamiento.

En relación con la preparación del ensayo, cabe destacar que es estrictamente necesario colocar un film de grafito alrededor del perímetro interior del molde para evitar e impedir la reacción entre los polvos y el material del molde. Para poder fijar el molde a la máquina, se colocarán un par de cilindros de grafito entre ambos. Los elementos máquina-cilindro-molde permanecerán unidos mediante la aplicación de una pasta adhesiva de Níquel.



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 15 se muestra una fotografía del interior de la cámara donde tiene lugar el ensayo y del montaje realizado para la compactación en caliente:



*Figura 15: Montaje final del test de consolidación del material.*

Otro factor importante en este proceso es la temperatura, fundamental para que se produzca la sinterización de los polvos y posterior obtención de la pieza sólida. Tal como se explicó en el capítulo 2, el aumento de la temperatura se consigue mediante el paso de una corriente eléctrica muy elevada a través del sistema.



*Figura 16: Aspecto del molde durante el proceso de compactación a 1200°C.*

La temperatura será controlada en todo momento del ensayo a través de dos parejas de termopares, una situada en un agujero en el centro de la matriz (aproximadamente a 1mm del material que se está compactando) y otra en uno de los pistones. Puesto que las temperaturas que se alcanzan en el extremo del molde son bastante elevadas, se colocará un tipo especial de termopar (de platino-rhodio) que admite una mayor temperatura, que el colocado en el centro del molde.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Cada uno de los ensayos realizados seguirán, aproximadamente, el siguiente esquema:

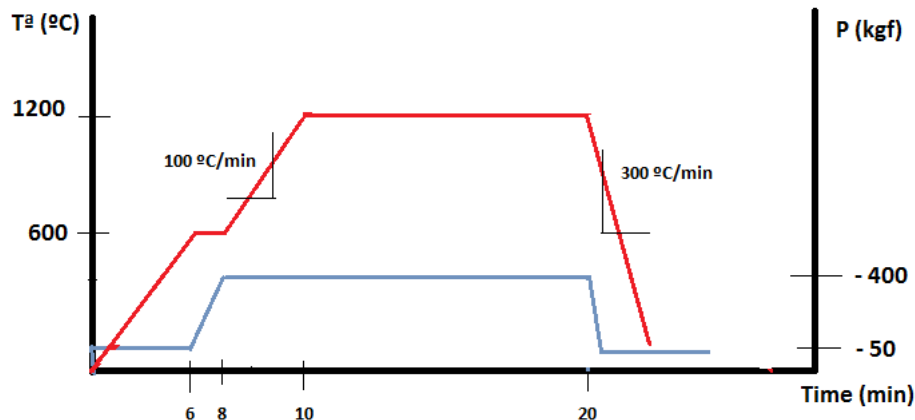


Figura 17: Esquema del proceso de consolidación.

Así, todos nuestros ensayos de consolidación se realizarán bajo las siguientes condiciones:

- Tiempo de Sinterización: 10 minutos.
- Temperatura de Sinterización:  $1200^{\circ}\text{C}$ .
- Fuerza máxima aplicada: 400 kgf.
- Presión máxima aplicada: 519 kPa.

El esquema mostrado en la figura 17 se convierte en realidad a través de un software que controla y dirige los ensayos realizados con la máquina (Gleeble 3800).

Por tanto, para cada composición (0%, 5%, 10% y 20% en peso de CNTs) se han realizado ensayos de compactación, obteniendo como resultado final las piezas sólidas objeto de este estudio.

Las piezas obtenidas tras el ensayo no son plano-paralelas y no tienen tampoco la superficie lisa y libre de impurezas. Por lo tanto, para poder trabajar con estas piezas se requiere un trabajo previo de **lijado** y **pulido**, que tendrá una importancia vital a la hora de obtener buenos resultados.

Las medidas que se quieren obtener en las piezas son aproximadamente 10 mm de diámetro (coincidente con el diámetro interior del molde) y 4,5 mm de altura. Teniendo en cuenta que cada uno de los compuestos tendrá una densidad distinta (por la diferente cantidad de carbono introducido), habrá que colocar mayor o menor cantidad de polvo en el molde en función del compuesto que se esté ensayando. Para calcular dicha masa de polvo necesaria para cada compuesto, recurrimos a la siguiente fórmula:

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

$$\rho_{th} = \frac{100}{\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}}$$

donde  $\rho_{th}$  es la densidad del material compuesto,  $\omega_1, \omega_2$ , los valores en tanto por ciento de cada uno de los elementos del material compuesto (1. carbono, 2. Invar) y  $\rho_1, \rho_2$ , sus respectivas densidades. Con la densidad de cada compuesto y el volumen del cilindro que se quiere obtener ( $h=4.5\text{mm}$ ,  $D=10\text{mm}$ ) se obtiene la masa necesaria.

Los ensayos de consolidación realizados se pueden estudiar y analizar mediante una serie de gráficas que permiten saber si el ensayo se ha realizado correctamente.

Algunas de las gráficas que resumen el ensayo de consolidación son:

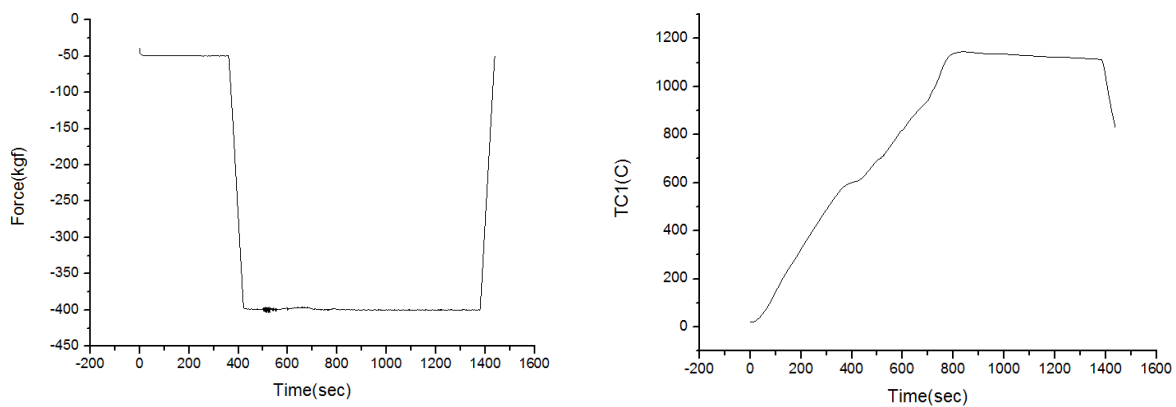


Figura 18: Gráficas del ensayo de consolidación del material Invar-20%CNTs: 1) Fuerza de compresión aplicada frente al tiempo. 2) Temperatura en el centro del molde frente al tiempo.

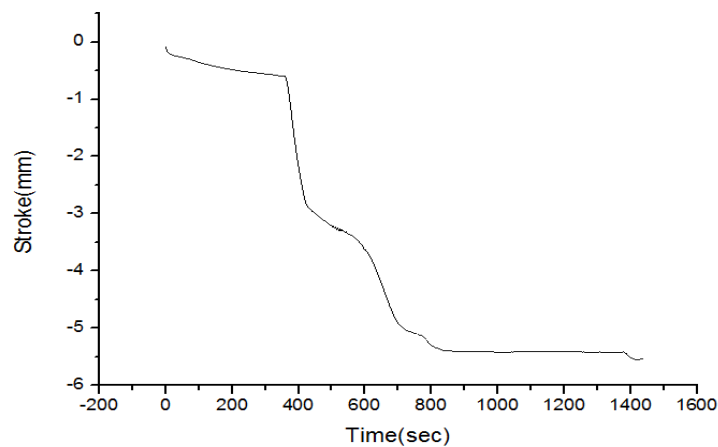


Figura 19: 3) Longitud recorrida por los pistones frente al tiempo.

Se puede observar como las dos gráficas superiores concuerdan perfectamente con la figura 19 expuesta anteriormente, mientras que la figura \_ muestra la distancia que se mueven los pistones en el proceso de compresión de los polvos. Se pueden apreciar cuatro fases diferentes en esta última gráfica: 1) Ligera variación del desplazamiento de los punches debido a la aplicación de una fuerza de compresión de 50 kgf durante los 6 primeros minutos, 2) Variación brusca del desplazamiento relacionado con el rápido cambio del valor de la fuerza de compresión de 50 a 400 kgf durante los siguientes 2 minutos, 3) Progresivo aumento del desplazamiento motivado por la aplicación constante de la fuerza de compresión de 400 kgf y 4) Estabilización del valor del desplazamiento al alcanzarse el límite máximo de compactación para las restricciones dadas.

### ***3.5. Medida de las propiedades del MCMM obtenido.***

Como se comentó en el Capítulo 1, uno de los objetivos fundamentales de este estudio es medir ciertas propiedades en las diferentes composiciones del material compuesto estudiado y compararlas, con el fin de ver qué influencia tienen los CNTs como refuerzo en el Invar. Por tanto, se medirán propiedades mecánicas, físicas, térmicas y eléctricas a partir de las muestras compactadas obtenidas.

#### **3.5.1. Propiedades físicas.**

##### **3.5.1.1. Densidad.**

En muchos de los sectores de la ingeniería se requieren constantemente materiales con mejores propiedades, en particular, materiales cada vez más ligeros. Por ello, en este trabajo, se dedicará especial atención a los resultados obtenidos de la densidad.

Por un lado, se calcularán los valores teóricos que deberán tener cada una de las composiciones del material compuesto estudiado en forma de polvo, mientras que posteriormente se medirán los valores experimentales de la densidad de los compuestos una vez compactados. La experiencia nos dice que al introducir un material como el carbono como refuerzo en una matriz metálica, la densidad del compuesto final disminuirá más a medida que aumenta el porcentaje de carbono en la muestra.

Para medir la densidad de las muestras después de la compactación, se recurrirá al método tradicional:

- Una vez lijadas y pulidas correctamente las muestras compactadas, obtener la densidad mediante el cálculo del volumen  $V = \pi r^2 h$  y pesando la pieza con una báscula de precisión para obtener  $m$ .

### 3.5.2. Propiedades mecánicas.

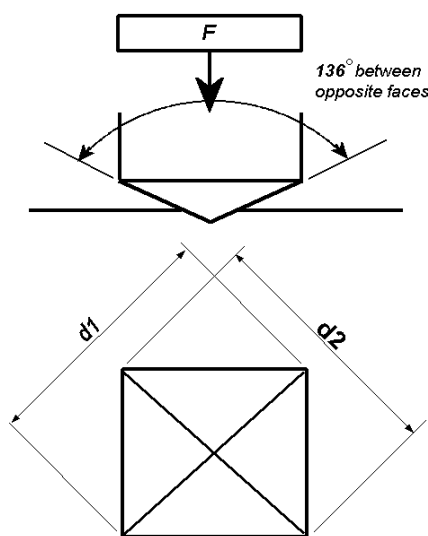
#### 3.5.2.1. Dureza.

La dureza es la propiedad que hace referencia a la resistencia que ofrece un material a ser deformado en algún punto localizado. Dichas deformaciones pueden ser por indentación, rayado, corte, flexión, etc. Generalmente, en la mayoría de los materiales, la deformación que se considera es la deformación plástica en la superficie.

En este proyecto, mediremos la dureza del material mediante el conocido como *test de indentación*, que consiste en medir la resistencia de una muestra a ser deformada debido a la aplicación de una carga de compresión constante provocada por un objeto con forma puntiaguda. Midiendo las dimensiones críticas de la marca provocada por el indentador en el material, hallamos el valor de la dureza. Dentro de todos los test existentes para medir la dureza, en este proyecto se ha optado por el test Vickers, mientras que el equipo utilizado se muestra en la siguiente imagen:

El ensayo Vickers consiste en la realización de una indentación sobre la muestra con un indentador hecho de diamante y en forma de pirámide de base cuadrada cuyas caras opuestas forman un ángulo de  $136^\circ$ , con una carga aproximada entre 1 y 100 kgf. La carga total suele ser aplicada por un tiempo aproximado de entre 10 y 15 segundos. Las dos diagonales que se forman en la superficie de la muestra después de aplicar la carga son medidas con la ayuda de un microscopio, obteniendo la media entre las dos. En este trabajo, se ha aplicado una carga de \_\_\_kgf durante 15 segundos.

Por tanto, el valor de la dureza se obtiene a través de la siguiente fórmula:



$F$  = Carga en kgf  
 $d$  = Media aritmética de las dos diagonales,  $d_1$  y  $d_2$  en mm  
 $HV$  = Dureza Vickers.

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \text{ approximately}$$

Figura 20: Esquema del proceso de indentación.

### 3.5.2.2. Resistencia a la compresión.

Otra de las propiedades que estamos interesados en medir es el *límite de rotura a compresión* o *resistencia máxima a la compresión*. Se analizará como varían estas propiedades en función del porcentaje de carbono presente en el material compuesto de la muestra. Para algunos materiales, la resistencia a la compresión es la propiedad mecánica más importante que los ingenieros usan cuando diseñan y construyen una estructura.

Por definición, la “*Resistencia máxima a la compresión*” o “*Ultimate Compressive Strength*” (UCS) de un material es el valor máximo de compresión uniaxial alcanzado por el material antes de romper completamente. Este valor es mucho más difícil de determinar en los test de compresión que en los test de tracción debido a que muchos materiales no muestran una rápida rotura a la compresión. Para realizar este tipo de ensayo se ha utilizado un equipo conocido con el nombre de *Instron*.

Para la correcta realización de este tipo de ensayos, la norma para metales recomienda que las dimensiones de las piezas ensayadas (probetas) sean de una determinada manera: dos de las tres dimensiones deben ser iguales. Así, nuestras piezas ensayadas dispondrán de las siguientes dimensiones: 4x2x2 mm.

Puesto que dichas probetas se deben obtener a partir de las muestras compactadas (y posteriores procesos de lijado y pulido), se recurrirá a la utilización de la máquina cortadora de hilo, que nos permitirá obtener unas 4 o 5 probetas por cada una de las muestras.

En el Capítulo 4 se mostrarán las curvas tensión-deformación obtenidas para cada una de las composiciones del material compuesto analizado, y que serán proporcionadas por el software que recoge los datos correspondientes a los ensayos realizados.

La figura 21 muestra la forma original de una de las probetas ensayadas junto con otra probeta de la misma composición que la anterior fracturada una vez realizado el ensayo de compresión.



Figura 21: Probetas estudiadas antes y después del ensayo de compresión.

### 3.5.3. Propiedades eléctricas.

#### 3.5.3.1. Conductividad Eléctrica.

Puesto que nuestro material base, Invar, es una aleación metálica con buenas propiedades eléctricas, como la gran mayoría de los metales, será interesante conocer en qué grado afecta la presencia de nanotubos de carbono en la *Conductividad Eléctrica*.

La conductividad eléctrica se midió directamente sobre las superficies de las muestras obtenidas tras la compactación, una vez lijadas y pulidas. Para la obtención de resultados de dicha propiedad se utilizaron dos métodos diferentes: 1. Corrientes de Foucault (*Eddy currents* (EC), en inglés) y 2. Método de las cuatro puntas (*Four-point probe* (4PP), en inglés).

Para cada una de las muestras se realizaron dos medidas, una en cada una de las caras de las muestras cilíndricas enviadas.

En el Capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de conductividad eléctrica para cada uno de los dos métodos especificados anteriormente. Dichos resultados se darán en unidades de sistema internacional (S/m) y en % IACS, siendo éste un parámetro de referencia a la hora de medir la conductividad eléctrica en metales o aleaciones metálicas (*International Annealed Cooper Standard*). Un valor del IACS igual al 100% corresponde a una conductividad eléctrica de valor  $5.8 \times 10^7$  S/m a una temperatura de 20°C.

Los equipos utilizados a la hora de medir la conductividad eléctrica de las muestras varían en función del método empleado. Para el método de las *corrientes de Foucault* se utilizó un analizador Nortec 500C y una sonda SPO-887L de Olympus, mientras que para el *método de las cuatro puntas* se utilizó una sonda cilíndrica estándar de Jandel Engineering Ltd. y un nanovoltímetro Keithley modelo 2182. Ambos equipos se encuentran situados en el laboratorio de la *Facultade de Ciências e Tecnologia de la Universidade Nova de Lisboa*.



### 3.5.4. Propiedades magnéticas.

#### 3.5.4.1. Temperatura de Curie.

El último grupo de propiedades que se van a analizar son las magnéticas. Al ser el Invar una aleación metálica de Hierro y Níquel, puede resultar interesante estudiar como varía la temperatura de Curie en función de la cantidad de Carbono presente en la muestra. Es bien sabido que un aumento de la temperatura afecta negativamente a los metales con propiedades magnéticas, llegando incluso a perderlas. La temperatura a la cual un metal pierde sus propiedades magnéticas como resultado de la agitación térmica, se denomina *Temperatura de Curie*. Diversos experimentos han concluido que la Temperatura de Curie para el Invar puro es aproximadamente de 230 °C.

Con el fin de detectar posibles cambios de dicho parámetro en nuestras muestras, se realizarán diferentes análisis termogravimétricos (TGA). Durante un ensayo de TGA, se pesa continuamente una muestra a medida que se calienta hasta temperaturas elevadas. En el caso del Invar, al tratarse de un material ferromagnético, se verá atraído por la fuerza electromagnética ejercida por un imán colocado a una pequeña distancia de la muestra, hasta que una vez alcanzada la Temperatura de Curie, dejará de verse atraído al perder sus propiedades magnéticas. Este proceso de atracción-repulsión del imán se verá reflejado perfectamente en las gráficas que proporciona el software que controla el ensayo, al estar relacionado con la ganancia-pérdida de masa de la muestra.

En dichas gráficas se representarán los resultados como la masa de la muestra frente a la temperatura (línea verde) y como la tasa de pérdida/ganancia de masa frente a la temperatura (línea azul). El objetivo de estos ensayos será detectar la posible existencia de alguna tendencia que indique como afecta la presencia de carbono en la temperatura de Curie.

### 3.6. *Técnicas de caracterización.*

A continuación se detallan las técnicas de caracterización empleadas durante el desarrollo de este proyecto, así como los equipos utilizados.

#### 3.6.1. Microscopía electrónica de barrido.

Con el fin de determinar aspectos como la microestructura de los nanomateriales que se estudian, tanto antes como después de la compactación, o como su sección transversal (para identificar cómo de distribuido se encuentra el refuerzo en la matriz) recurrimos a la Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*). También utilizaremos esta técnica para visualizar la morfología de los CNTs sintetizados mediante CVD.

El equipo utilizado es un *Microscopio Electrónico de Barrido (EVO MA15, Zeiss)* situado en el Instituto IMDEA Materiales<sup>2</sup>, equipado con microanálisis químico EDS de la marca Oxford modelo INCA 330, con presión controlada (10 a 400 Pa) para la caracterización microestructural de muestras metálicas y no metálicas. Las condiciones de servicio fueron, generalmente, de 18 KV, diámetro del haz de 450 mm y distancia de trabajo de 8,5 mm. La máxima resolución posible para un SEM es 1 nm. La energía del haz del electrones emitido por el SEM puede variar desde 0.2 KV hasta 40 KV.

#### 3.6.2. Difracción de Rayos X.

Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD situado en los laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid.

Este equipo se utilizó con la finalidad de identificar la fase cristalina de nuestro material. Se analizará pues, cada una de las diferentes composiciones del material compuesto estudiado, tanto antes como después de la compactación. A través de esta técnica se obtendrá un diagrama para cada composición, conocido como *difractograma característico*, que haciendo un paralelismo con la vida real, es una especie de huella dactilar del material. Por tanto, cada material posee un difractograma característico. Cabe esperar identificar la presencia de CNTs en el Invar mediante la visualización de los diferentes difractogramas obtenidos.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

### 4.1. Influencia de los diferentes parámetros en la técnica de CVD

En este apartado nos centraremos especialmente en analizar las distintas relaciones existentes entre los diferentes parámetros que influyen en el proceso (los más importantes: temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y caudal de gas precursor) y la cantidad de carbono que se deposita sobre el polvo de Invar (ganancia de masa sobre el total).

En este proyecto, se quieren obtener unas composiciones concretas del material compuesto (Invar + CNTs) y a priori, uno no sabe qué valor deben tener los diferentes parámetros que rigen la técnica de CVD para conseguir dicha composición del material. Por ello, mediante la realización de un gran número de ensayos, se ha obtenido una tabla-resumen en la que en función del valor que tengan los parámetros más importantes del proceso, se conseguirá un % en peso de carbono sobre el total del material compuesto. Así, cuando se quiera formar un material compuesto con una composición particular, se podrá saber que valores de temperatura, tiempo y caudal de gas conducirán a la obtención de dicho material.

A continuación se muestra la tabla comentada anteriormente: se realizaron ensayos a diferentes temperaturas de síntesis (550, 600, 650 y 700°C), diferentes tiempos de síntesis (5, 8 y 15 minutos) y con diferentes caudales de gas precursor (20, 50 y 100 sccm), y se obtuvieron los siguientes valores de masa de carbono depositada (en forma de porcentaje sobre el total):

**Tabla 3. Cuadro-resumen SÍNTESIS CNTs por CVD con ETILENO**

	5 min			8 min			15 min		
	20 sccm	50 sccm	100 sccm	20 sccm	50 sccm	100 sccm	20 sccm	50 sccm	100 sccm
550 °C	8,15	18,8	26,49	22,71	32,48	36,28	43,25	63,72	66,87
600 °C	23,08	39,49	52,79	35,06	53,61	64,46	53,45	70,98	76,77
650 °C	24,22	40,15	51,94	32,2	54,34	63,75	49,04	64,14	71,73
700 °C	19,73	36,76	45,12	33,29	47,47	53,37	45,92	60,18	65,58

A partir de la tabla 3 se puede obtener información relevante acerca de la influencia que tiene cada uno de los parámetros en el crecimiento de CNTs. Mediante la combinación de los parámetros se podrá conseguir una gran cantidad de carbono depositada sobre las partículas de Invar en forma de nanotubos, pero esto no quiere decir que dicha combinación de lugar a una buena calidad, entendiendo calidad como la obtención de nanotubos largos y gruesos. Para saber si los CNTs crecidos son de buena calidad, recurriremos al Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

A continuación se muestran y explican una serie de gráficas que reflejan la influencia que tiene cada parámetro en el proceso de síntesis de CNTs sobre Invar.

### 4.1.1. Influencia de la temperatura en el proceso de síntesis.

En este caso enfrentaremos la temperatura de síntesis con la ganancia en masa de carbono obtenida, variando a su vez el flujo de gas precursor y manteniendo fijo el tiempo. Así se han obtenido 3 gráficas, una para los 5 minutos, otra para los 8 y una última para los 15 minutos.

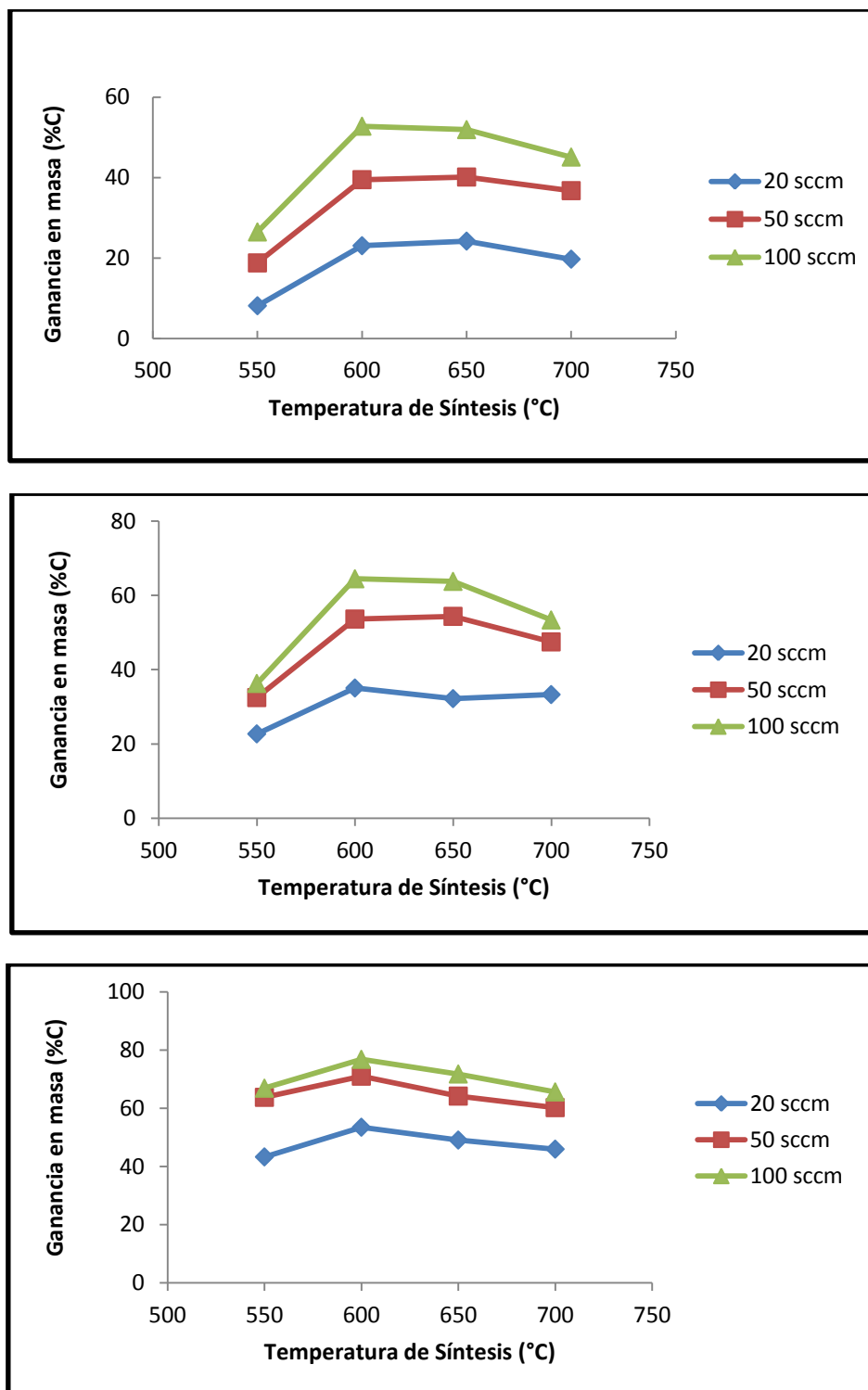


Figura 24: Variación de la ganancia de masa de carbono en función de la temperatura para 5, 8 y 15 min.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

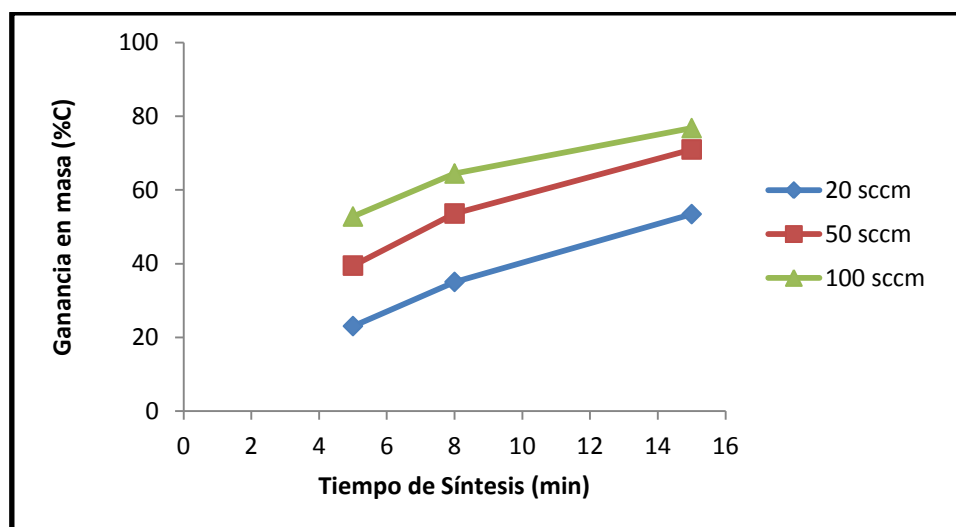
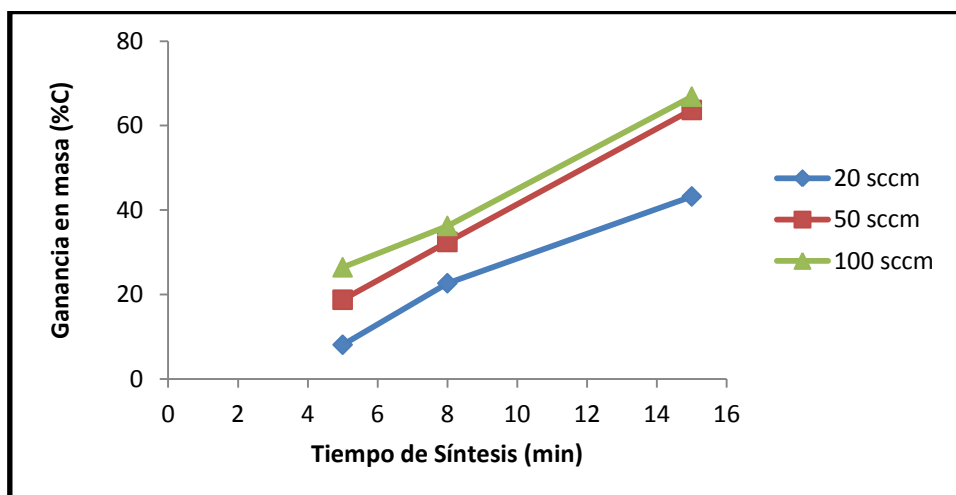
Observando detenidamente a las gráficas mostradas anteriormente, se llega a las siguientes conclusiones:

- 1) Se observa como en todas las gráficas se da un patrón similar: para cualquiera que sea el caudal de gas precursor, el valor más bajo de ganancia de masa de carbono obtenida se produce a la temperatura de 500°C, aumentando siempre para 600°C, manteniéndose constante para 650°C y volviendo a disminuir para 700°C.
- 2) A medida que aumenta el tiempo de síntesis, se observa lógicamente, una mayor cantidad de carbono depositada, a igualdad de temperatura y caudal de flujo. También se observa como la diferencia entre los valores de ganancia de masa obtenidos para los casos de 50 sccm y 100 sccm se hace cada vez más pequeña.
- 3) Se puede concluir que a las temperaturas de 600 y 650°C conseguimos depositar mayor cantidad de carbono, procedente del etileno, sobre el Invar. También se concluye que si, por el contrario, lo que se quiere es limitar o minimizar la deposición de carbono, sintetizar a las temperaturas de 500 y 700°C darán mejores resultados.

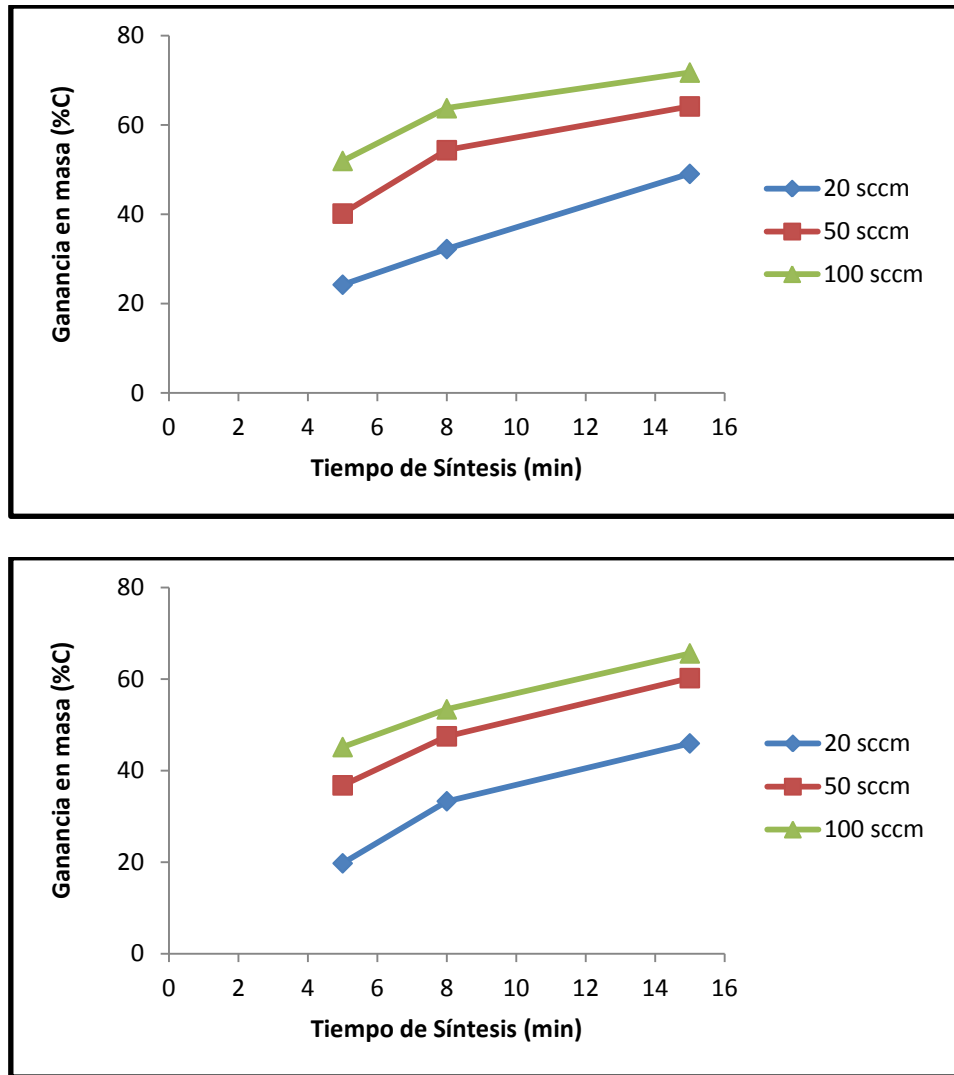
La temperatura es un parámetro crítico en la determinación de la tasa de crecimiento de los CNTs dado que influye en la descomposición del etileno a su paso a través del horno. Insistimos en el concepto de que, a través de estas gráficas, no se puede conocer si los nanotubos de carbono crecidos sobre el Invar son de buena calidad o no. Esto se podrá saber mediante las técnicas de microscopía electrónica.

#### 4.1.2. Influencia del tiempo en el proceso de síntesis.

Esta vez enfrentaremos el tiempo de síntesis con la ganancia en masa de carbono obtenida, variando a la vez el flujo de gas precursor y manteniendo fija la temperatura. Así obtendremos 4 gráficas distintas, para 550°C, 600°C, 650°C y 700°C.



#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS



*Figura 25: Variación de la ganancia de masa de carbono en función del tiempo de síntesis a 550, 600, 650 y 700°C.*

En los gráficos de tiempo de síntesis frente a ganancia de masa de carbono se observa como la ganancia de masa, como es lógico, aumenta con el tiempo de síntesis, independientemente de la temperatura de síntesis y del caudal de flujo que se tenga.

Sin embargo, este aumento no es igual para todas las gráficas mostradas; a la temperatura de 550°C, dicho aumento parece casi lineal con respecto al tiempo, mientras que para el resto de temperaturas, el aumento parece que sigue un patrón logarítmico, disminuyendo la velocidad de crecimiento a medida que avanza el tiempo de síntesis. Esto daría a entender que en los primeros minutos de la síntesis, la velocidad con la que crecen los nanotubos de carbono es elevada, mientras que alcanzado un tiempo dicha velocidad de crecimiento iría disminuyendo progresivamente. Esto estaría intimamente relacionado con el concepto de tiempo de vida de la nano-partícula catalizadora, es decir, el tiempo en el que ésta mantiene su actividad catalítica y por lo tanto su capacidad para favorecer la precipitación de carbono en forma de CNT.



### 4.1.3. Influencia del caudal de gas precursor en el proceso de síntesis.

Por último, enfrentaremos el caudal de gas precursor con la ganancia en masa de carbono obtenida, variando a la vez la temperatura y manteniendo fijo el tiempo de síntesis. Así, se obtienen 3 gráficas más, una para 5, otra para 8 y otra para 15 minutos.

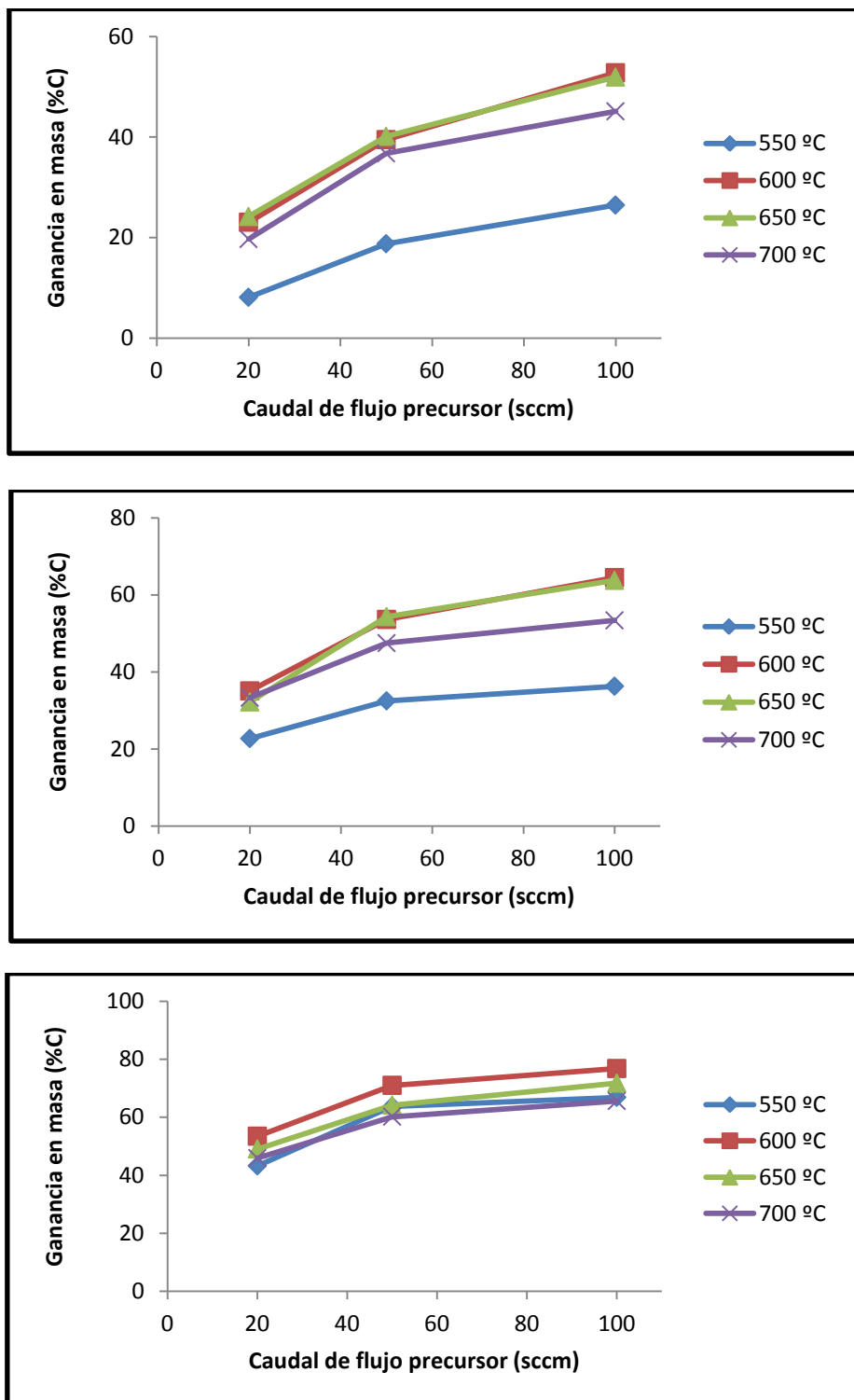


Figura 26: Variación de la ganancia de masa de carbono en función del caudal de gas precursor a 5, 8 y 15 minutos

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A partir de estos últimos gráficos se puede concluir que:

- 1) Se observa como, para cualquiera que sea la temperatura y el tiempo de síntesis, las pendientes de las rectas que unen los puntos correspondientes a caudales de 20 sccm con los de 50 sccm son más pronunciadas que las pendientes de las rectas que unen los puntos correspondientes a caudales de 50 sccm con los de 100 sccm, es decir, proporcionalmente, es más crítica la variación de 20 a 50 sccm que de 50 a 100 sccm, a pesar del menor gradiente.
- 2) Se observa un mismo comportamiento en las gráficas correspondientes a 5 y 8 minutos: los valores de ganancia de masa de carbono a las temperaturas de 600 y 650°C son prácticamente iguales, mientras que a 550°C obtenemos los valores mínimos; sin embargo, para 15 minutos, se aprecia como a la temperatura de 600°C se alcanza mayor valor de ganancia de masa de carbono para cualquiera que sea el caudal de gas precursor analizado.

Cabe destacar que estas gráficas son el resultado de una gran cantidad de ensayos realizados pero que, para cada combinación de parámetros, sólo se ha realizado un crecimiento, luego los datos experimentales obtenidos no tienen desviación estándar.

#### 4.1.4. Caracterización de los CNTs sintetizados por CVD.

Hasta este momento se han mencionado a los nanotubos de carbono (CNTs) y a su forma de crecer sobre partículas desde un punto de vista teórico. En este apartado se mostrarán una serie de imágenes que tratarán de ilustrar la morfología de estas nano-arquitecturas tan interesantes y que en nuestro trabajo utilizaremos como refuerzo en un material compuesto de matriz metálica.

Como se comentó en el apartado 2.3 de este proyecto, ha quedado demostrado que los materiales se pueden modificar desde sus partes más pequeñas. Por tanto, para poder observar y tratar con arquitecturas nanométricas como los CNTs, se recurre a técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A continuación se muestran una serie de imágenes obtenidas por el equipo SEM del laboratorio de IMDEA Materiales de diferentes polvos de Invar puro y de Invar con CNTs sintetizados bajo diferentes condiciones. En función de la magnificación usada y del tipo de rayos captados (*secondary electrons*, SE, o *Backscattered electrons*, BSE) por el microscopio se obtienen unas imágenes u otras. Los electrones secundarios son aquellos electrones de baja energía generados por el haz y que ayudan a captar la superficie de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados son electrones de alta energía, que penetran mucho más en la muestra, ayudando a diferenciar diferentes elementos en el mismo material, ya que los elementos con mayor número atómico (Z) reflejan más el haz que los elementos con menos número atómico. Por lo tanto, usaremos SE cuando queramos analizar la superficie y BSE cuando queramos obtener mayor información.

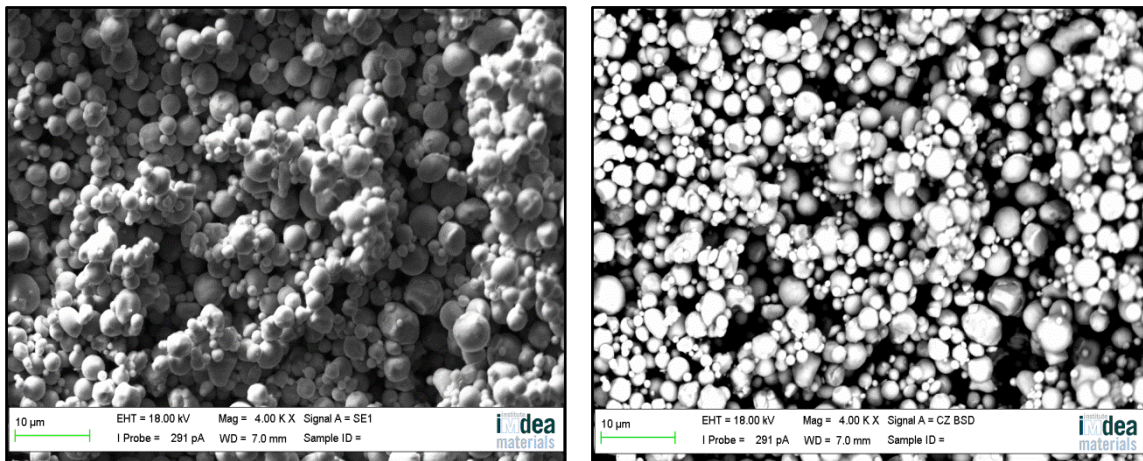
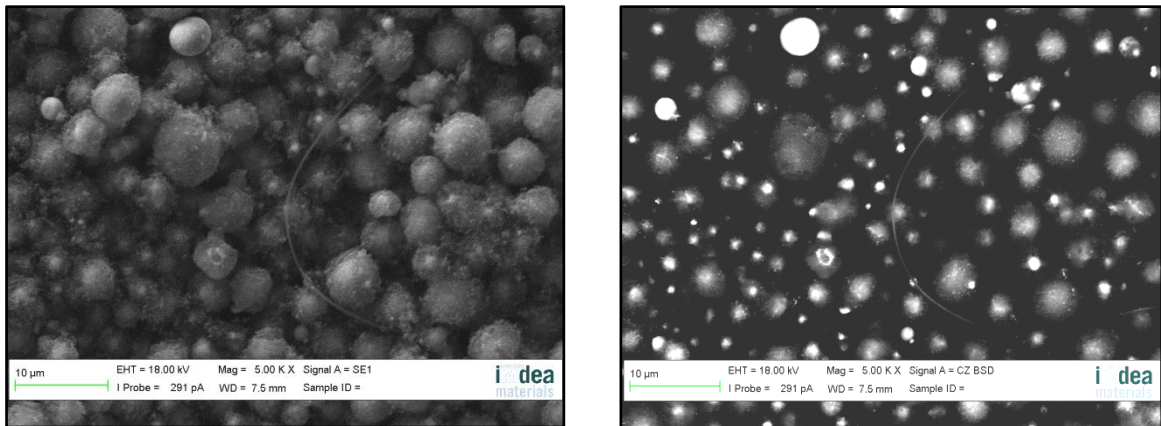


Figura 27: Polvos de Invar puro. Señales SE (izq.) y BSE (dcha.)

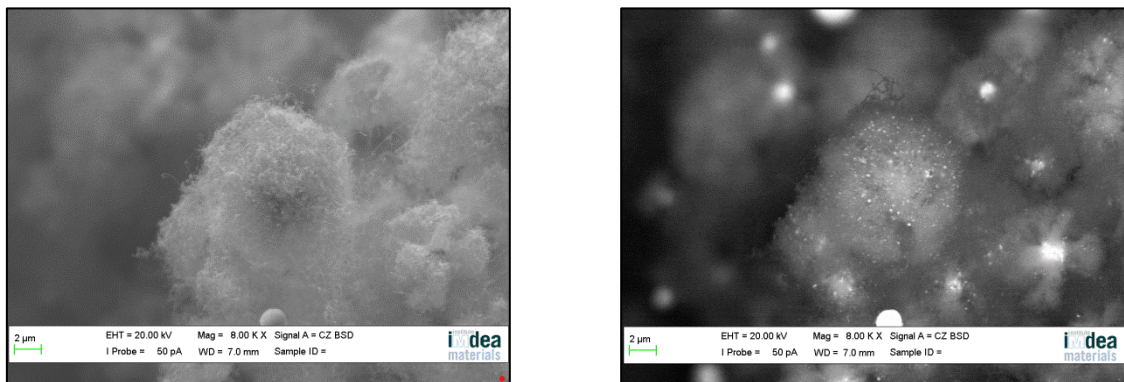
En este par de imágenes (figura 27) se observan con bastante detalle tanto la forma (esférica) como el tamaño de las partículas de Invar puro ( $\approx 2\text{-}3\mu\text{m}$ ). Al ser el Invar un elemento con alto número atómico, el haz de electrones rebotará intensamente en las partículas, captándolas con bastante detalle.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

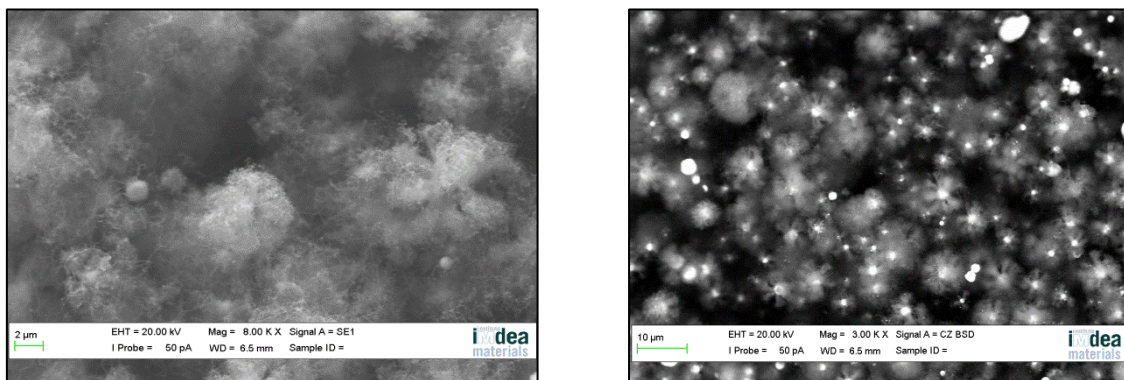


*Figura 28: Invar con CNTs sintetizados a 550°C, 8 minutos y 50 sccm de etileno.*

En estas imágenes (figura 28) se puede comenzar a observar como los nanotubos de carbono empiezan a crecer indistintamente alrededor de las partículas, las cuales presentan un aspecto bastante diferenciado con respecto a las imágenes anteriores. Las condiciones de síntesis empleadas hacen que los nanotubos sean algo pequeños. Los puntos más brillantes de la imagen de la derecha corresponden a partículas aisladas en las que no ha tenido lugar el crecimiento de CNTs.



*Figura 29: Invar con CNTs sintetizados a 550°C, 15 minutos y 100 sccm de etileno.*

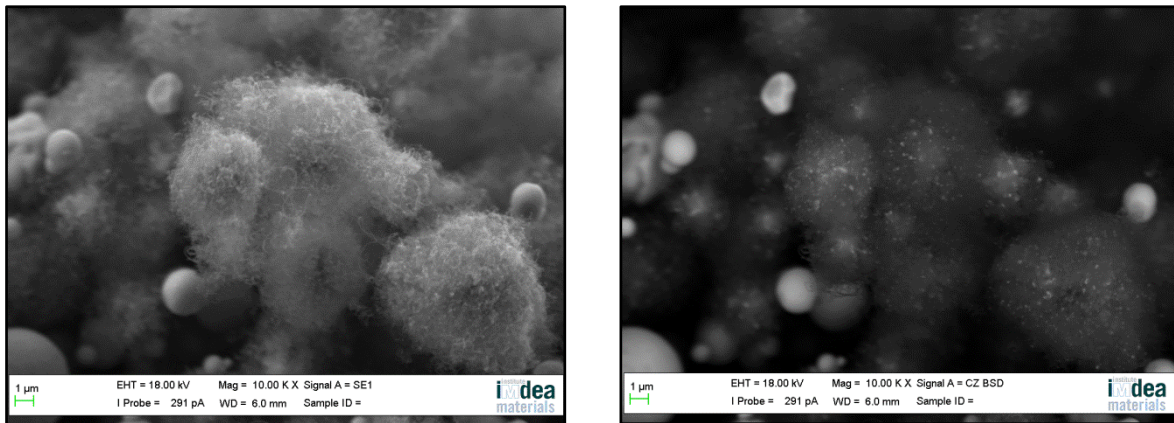


*Figura 30: Invar con CNTs sintetizados a 550°C, 15 minutos y 100 sccm de etileno.*

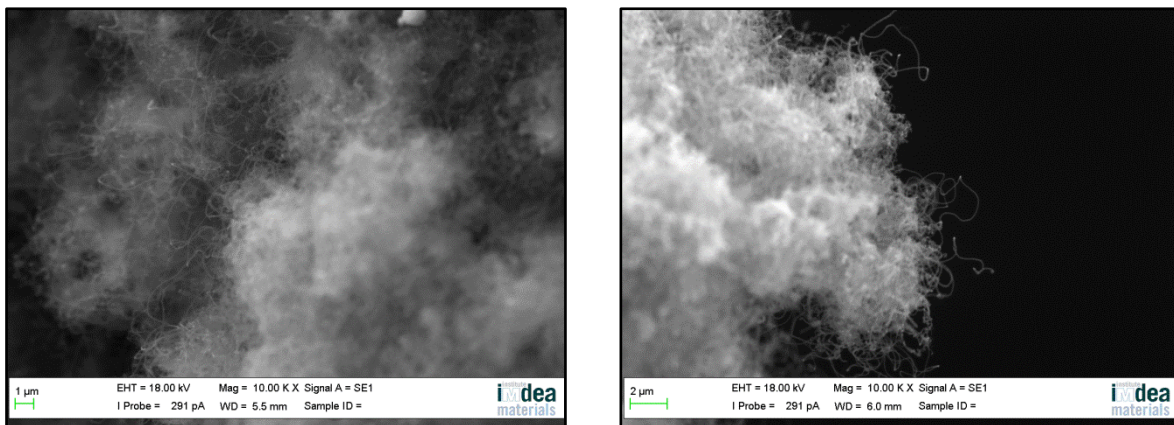


#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En estos grupos de imágenes mostrados anteriormente (figuras 29 y 30), se observan los nanotubos de carbono crecidos, bajo diferentes parámetros, desde la superficie de las partículas de Invar. Dichos CNTs crecen de manera irregular formando una especie de “nube” alrededor de la partícula. En las fotos tomadas con la señal BSE, gracias a la diferente intensidad con que rebota el haz de electrones del microscopio en función del número atómico del elemento, podemos observar como al final de los nanotubos de carbono que se han sintetizado se encuentran pequeñas partículas de Invar, por lo que se puede asegurar que se ha producido el tipo de crecimiento denominado “crecimiento desde la punta”, explicado en el apartado 2.4 de este proyecto.



*Figura 31: Invar con CNTs sintetizados a 550°C, 15 minutos y 20 sccm de etileno.*



*Figura 32: Invar con CNTs sintetizados a 550°C, 30 minutos y 20 sccm de etileno.*

Con las figuras 31 y 32 se quiere ilustrar el proceso de crecimiento de nanotubos de carbono en su máximo esplendor. Se observa cómo se pueden llegar a producir auténticas nubes de CNTs alrededor de las partículas.

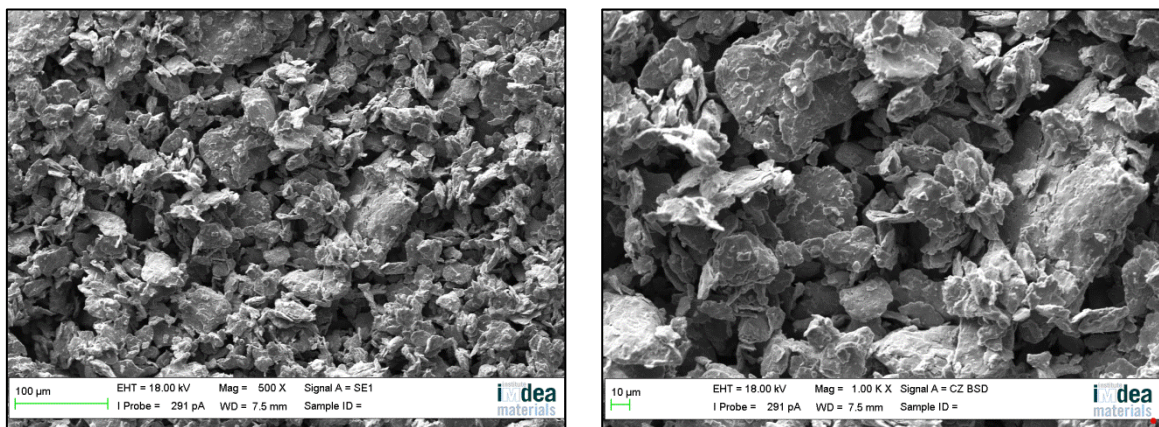
## 4.2. *Obtención del material mediante molienda de alta energía.*

En este apartado nos centraremos en analizar las diferencias observables tanto en la *morfología* como en la *microestructura* de los polvos para las distintas composiciones del material compuesto (Invar + CNTs comerciales) formado por mezcla directa después de realizar el proceso de molienda mecánica, así como las posibles diferencias existentes en dichos aspectos con respecto al método de síntesis por CVD.

- **Estudio de la morfología del material compuesto (Invar + CNTs) en forma de polvo formado por mezcla directa mediante molienda de alta energía.**

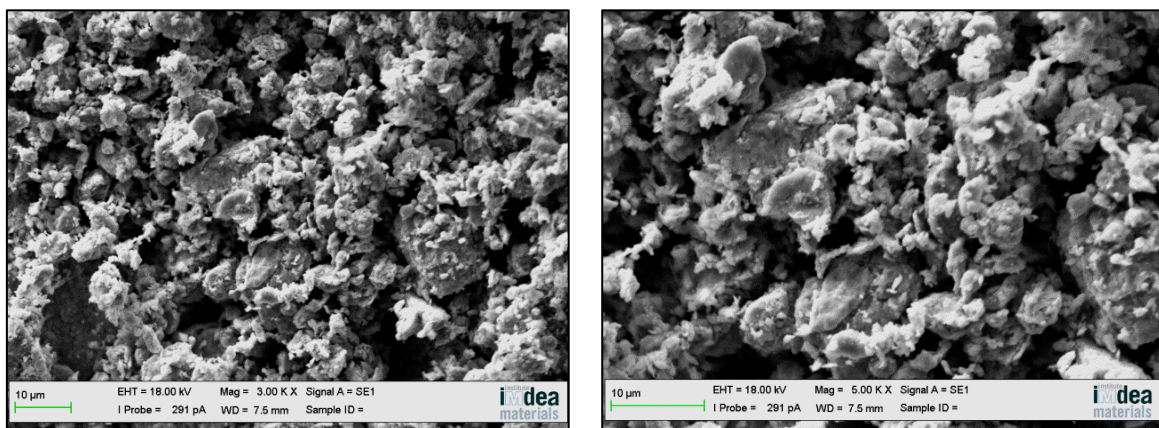
A continuación se muestran diferentes imágenes, captadas por el equipo de SEM del laboratorio, de las diferentes composiciones del material compuesto obtenido tras el proceso de molienda de alta energía.

➔ *Invar puro.*



*Figura 33: Polvos de Invar puro tras proceso de molienda.*

➔ *Invar con 5% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*

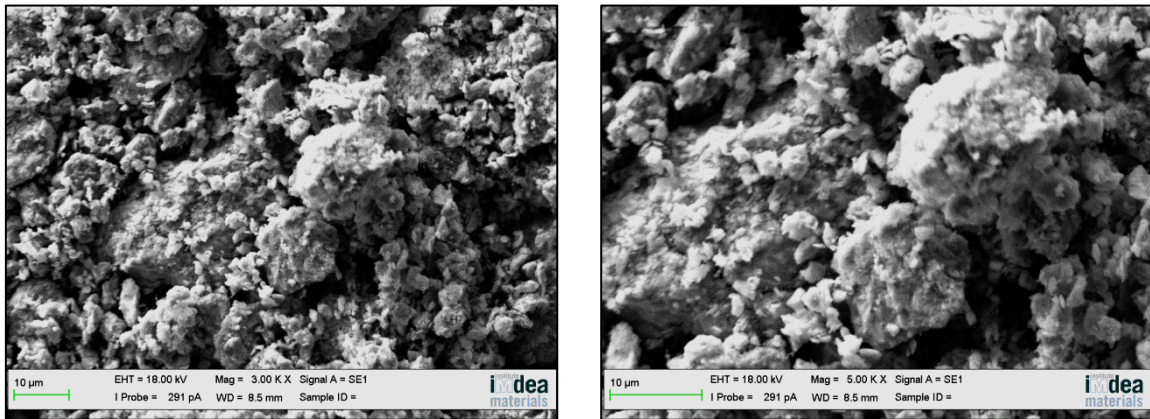


*Figura 34: Polvos de Invar-5%CNTs tras proceso de molienda.*



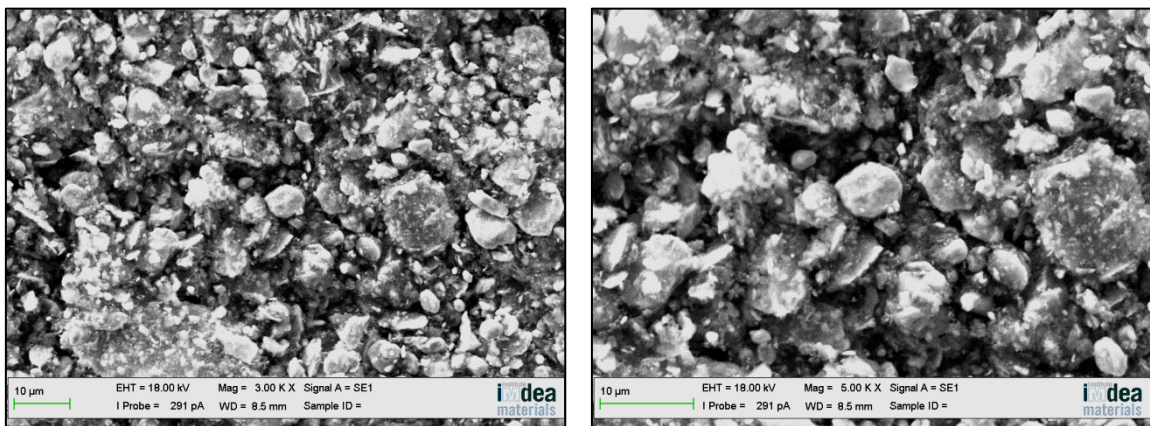
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

➔ *Invar con 10% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*



*Figura 35: Polvos de Invar-10%CNTs tras proceso de molienda.*

➔ *Invar con 20% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*



*Figura 36: Polvos de Invar-20%CNTs tras proceso de molienda.*

En las imágenes anteriores se pueden identificar claramente los diferentes aglomerados que se forman tras el proceso de molienda mecánica (3 horas y 300 rpm) para cada una de las composiciones estudiadas. Para el caso del Invar puro podemos observar como las partículas que anteriormente eran esféricas de tamaño 2-3  $\mu\text{m}$  ahora forman una especie de láminas irregulares características del proceso soldadura-fractura-soldadura que se da durante la molienda de tamaños variados pero considerablemente mayores al tamaño de partícula inicial.

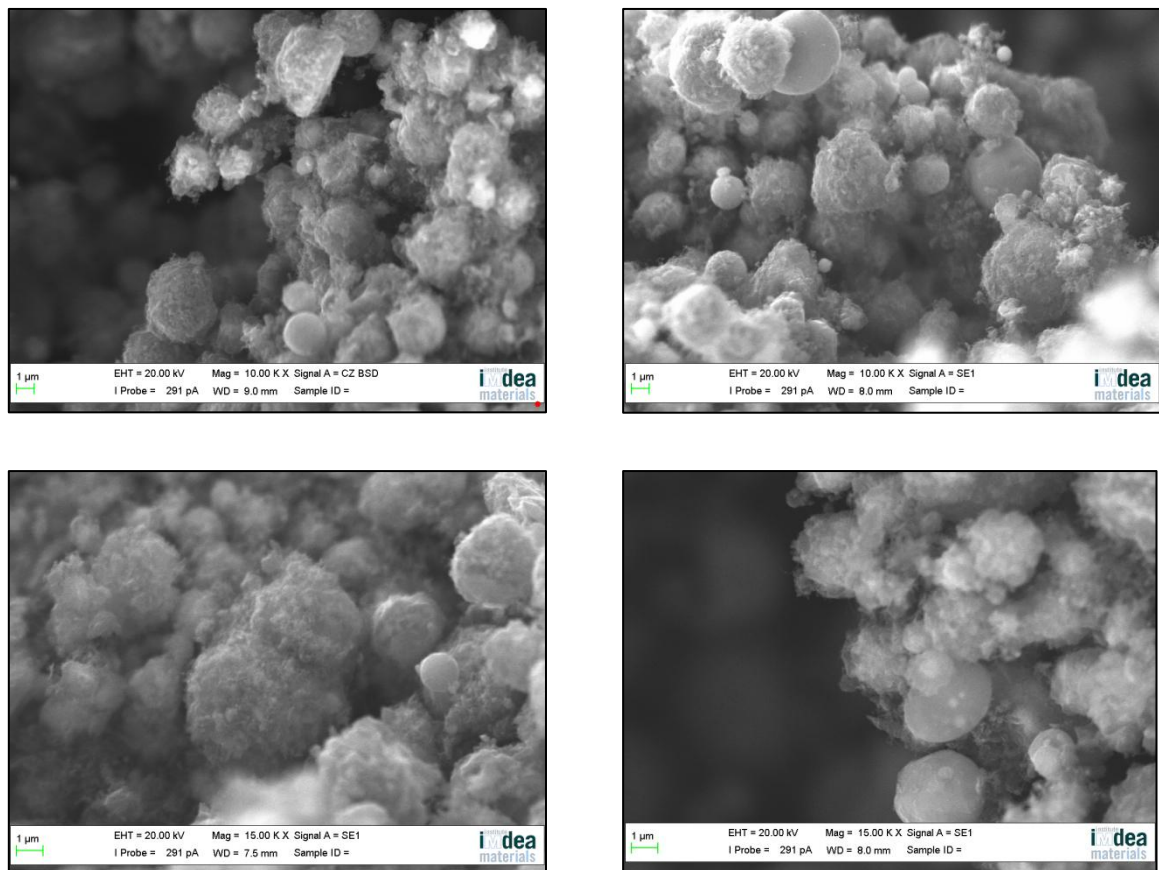
Por otro lado, a medida que vamos introduciendo una mayor cantidad de carbono en la muestra, los aglomerados formados tras la molienda pasan de tener un aspecto generalmente laminar a tener un aspecto mayormente esférico, mientras que su tamaño disminuye a mayor presencia de carbono.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

- **Estudio de la morfología del material compuesto (Invar + CNTs) en forma de polvo formado mediante la técnica de CVD y tras el proceso de molienda mecánica.**

A continuación se muestran una serie de imágenes del polvo Invar con 20% de CNTs obtenido mediante la técnica de CVD, con el objetivo de comparar su morfología con la de los polvos de los casos anteriores, obtenidos mediante mezcla directa. Cabe recordar que estos polvos sintetizados por CVD no han sido molidos bajo las mismas condiciones que los polvos mezclados por mezcla directa, ya que para la integración de estos últimos se necesitaban unas condiciones más críticas.

Así pues, los polvos obtenidos por CVD han sido molidos durante un tiempo igual a 30 minutos y a una velocidad de 150 rpm. Para obtener un 20% en peso de carbono con la técnica CVD, los parámetros de crecimiento han sido una temperatura de 700°C, un tiempo de 5 minutos y un flujo de gas precursor de 20 sccm.



*Figura 37: Invar con 20% en peso de CNTs sintetizados por CVD a 700°C, 5 min y 20 sccm de etileno y molidos a 150 rpm durante 30 minutos.*

Se puede ver como los aglomerados formados no difieren en exceso de las partículas originales, ya que se sigue apreciando bien la forma esférica. En cambio, si se observa que las nubes de nanotubos de carbono que rodean la partícula de Invar se encuentran compactas por lo que la longitud de los nanotubos disminuye.



#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

- **Estudio de la microestructura del material compuesto (Invar + CNTs) en forma de polvo formado por mezcla directa y tras el proceso de molienda mecánica.**

En los apartados anteriores se ha querido mostrar la *morfología* de los polvos obtenidos, analizándolos directamente mediante el microscopio electrónico de barrido. Otro aspecto importante a analizar es la *microestructura*, que nos aportará información acerca de en qué grado está integrado el refuerzo en el interior de las partículas metálicas. Este proceso es un poco más complejo que el anterior, ya que para poder observar la microestructura de una partícula se necesita obtener su sección transversal.

Para ello, recurrimos a una técnica conocida con el nombre de montaje en frío o “*cold mounting*”, en el que una pequeña cantidad de los polvos que se quieren analizar se colocan en la base de un molde cilíndrico, depositando sobre ellos una mezcla formada por resina y endurecedor.

Más tarde, mediante un proceso de lijado y pulido conseguiremos “romper” las partículas que se encuentran en la base superior del cilindro y así poder observar la microestructura con el microscopio. Por último, debido a que la resina utilizada no es conductora, ha sido necesario realizar un recubrimiento con oro de la superficie donde se sitúan los polvos.

A continuación se muestran diferentes imágenes captadas por el SEM y que muestran la microestructura de las partículas que constituyen los polvos para cada una de las composiciones del material compuesto estudiado:

##### ➤ *Invar puro:*

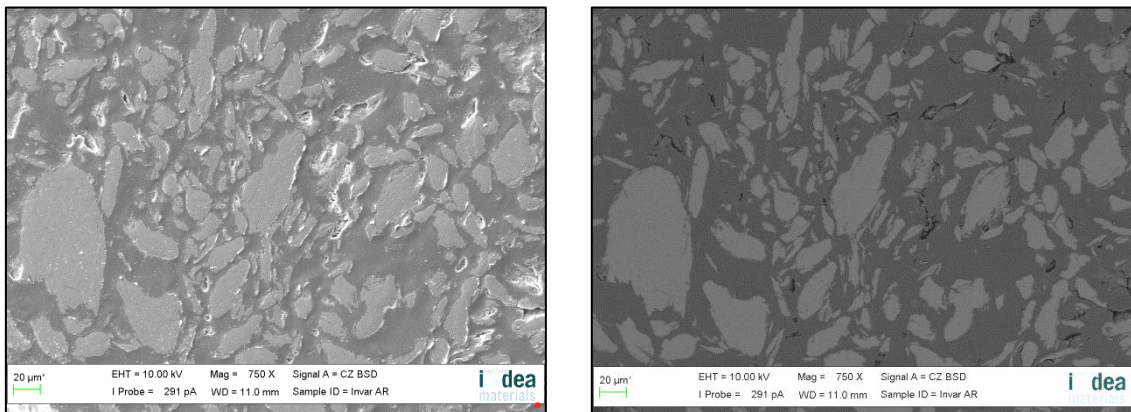
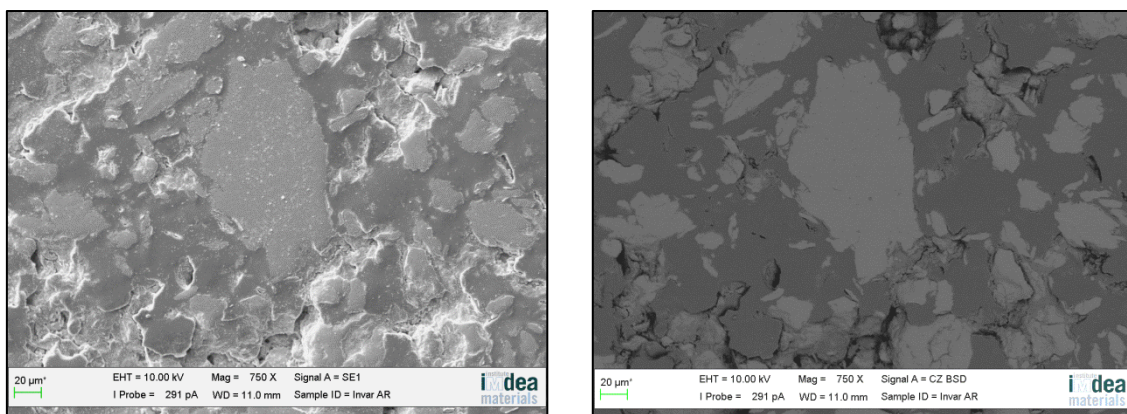


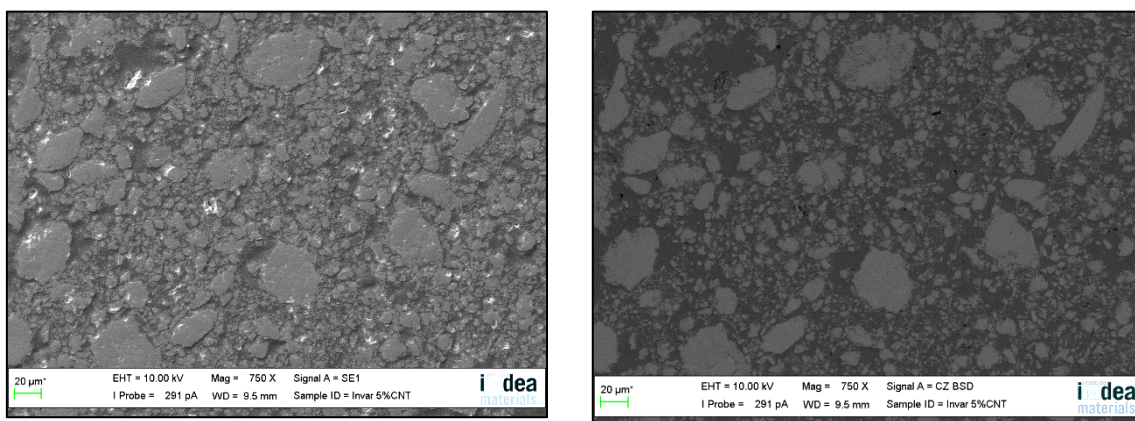
Figura 38a: Microestructura de los polvos de Invar puro (1).

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

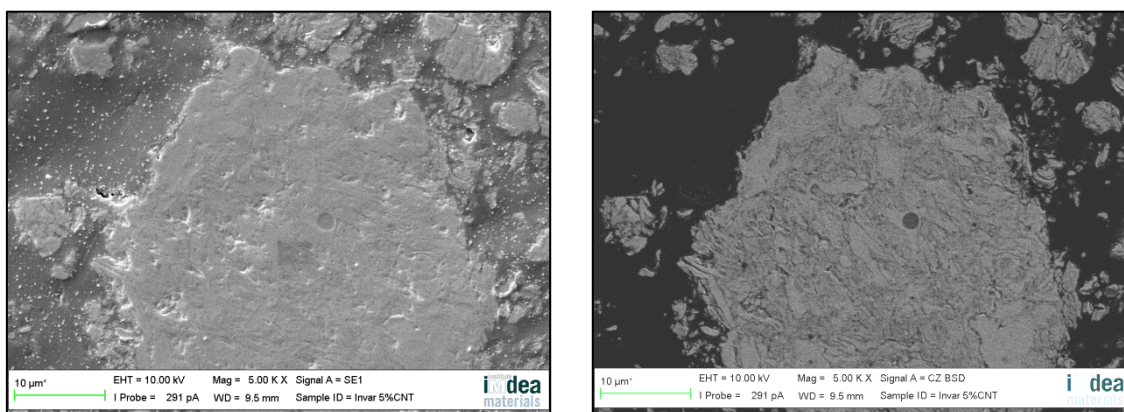


*Figura 38b: Microestructura de los polvos de Invar puro (2).*

#### ➤ *Invar – 5%CNTs:*



*Figura 39a: Microestructura de los polvos de Invar-5%CNTs (1).*

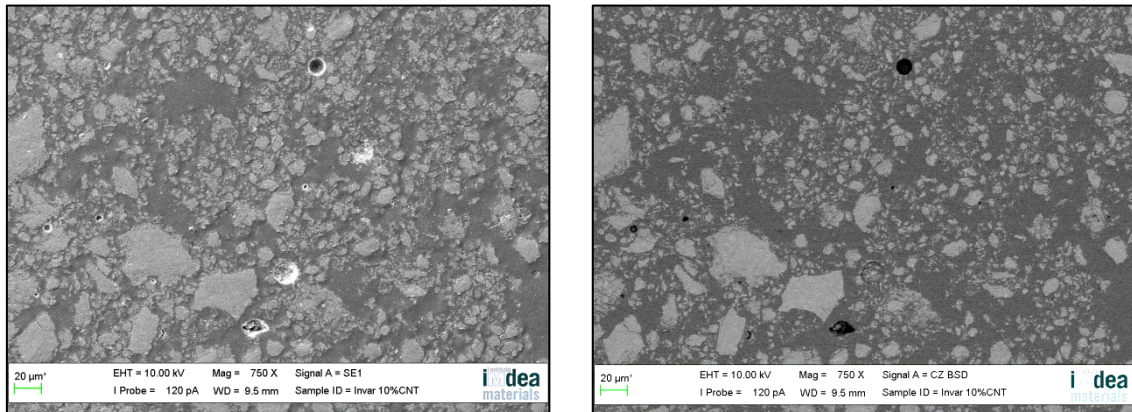


*Figura 39b: Microestructura de los polvos de Invar-5%CNTs (2).*

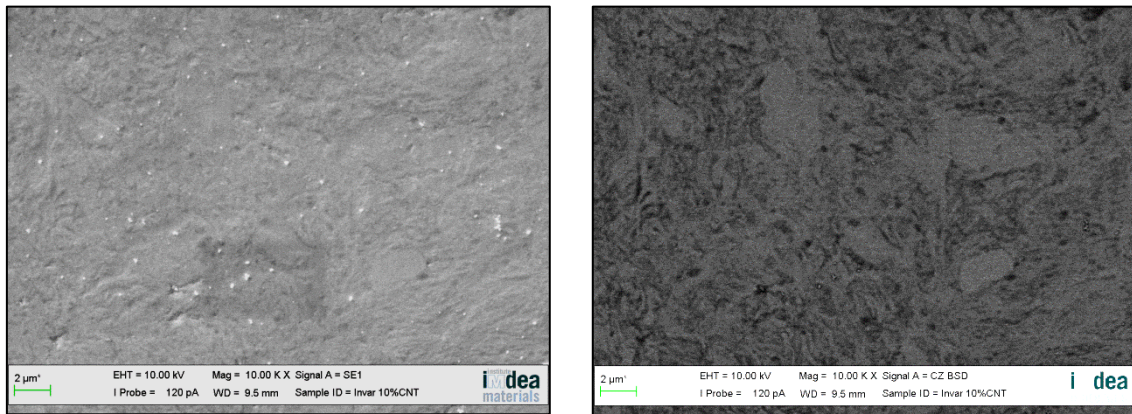


#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

##### ➤ *Invar – 10%CNTs:*

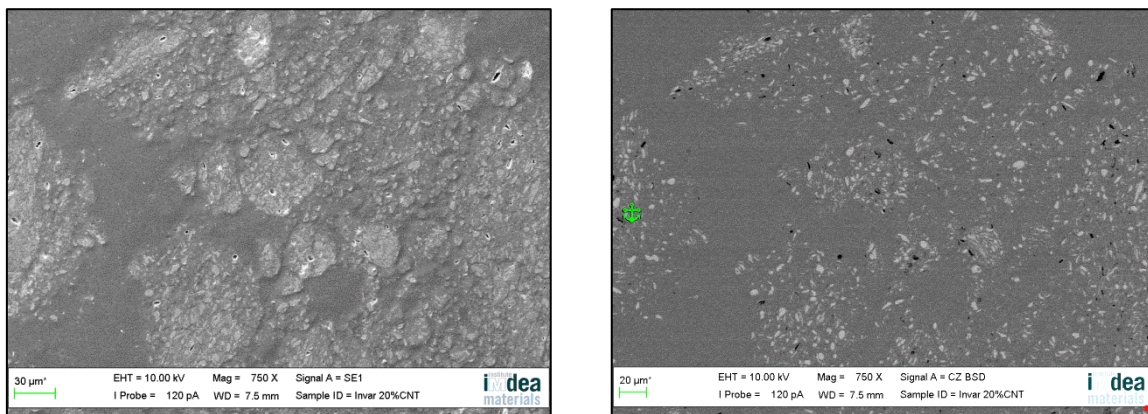


*Figura 40a: Microestructura de los polvos de Invar-10%CNTs (1).*



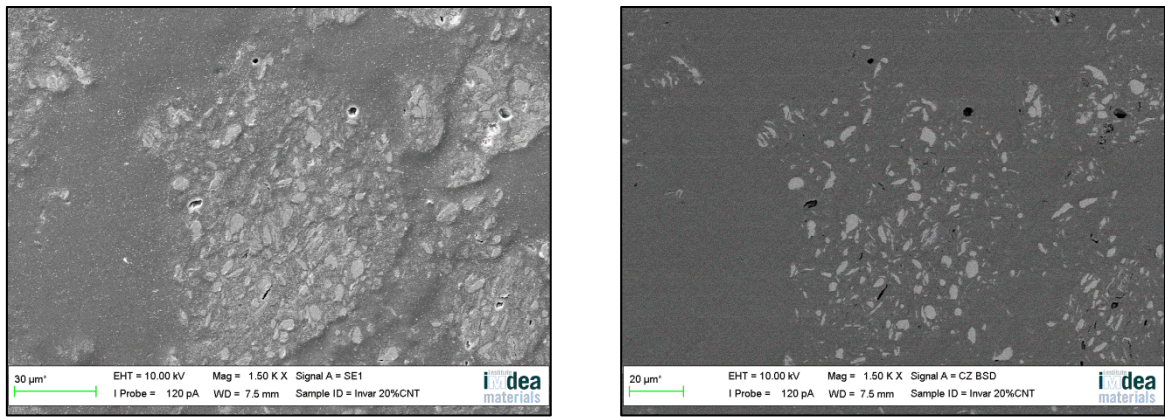
*Figura 40b: Microestructura de los polvos de Invar-10%CNTs (2).*

##### ➤ *Invar – 20%CNTs:*



*Figura 41a: Microestructura de los polvos de Invar-20%CNTs (1).*

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS



*Figura 41b: Microestructura de los polvos de Invar-20%CNTs (2).*

Con este grupo de imágenes se pretenden analizar varios aspectos importantes en cuanto a la microestructura se refiere: la forma y tamaño de las secciones transversales de las partículas y el grado de introducción del carbono en el interior de las partículas de Invar.

En cuanto a la forma y el tamaño de las secciones transversales, podemos observar como para el Invar puro se tienen partículas muy variadas, y la existencia de una similitud entre estas secciones y la morfología detallada en el primer apartado de esta sección (forma laminar) para este tipo de material.

A medida que se va introduciendo carbono en forma de nanotubos en la muestra observamos como las secciones transversales van disminuyendo en tamaño mientras que van adquiriendo una forma más redondeada, exactamente igual a como sucedía con los polvos analizados en el apartado anterior.

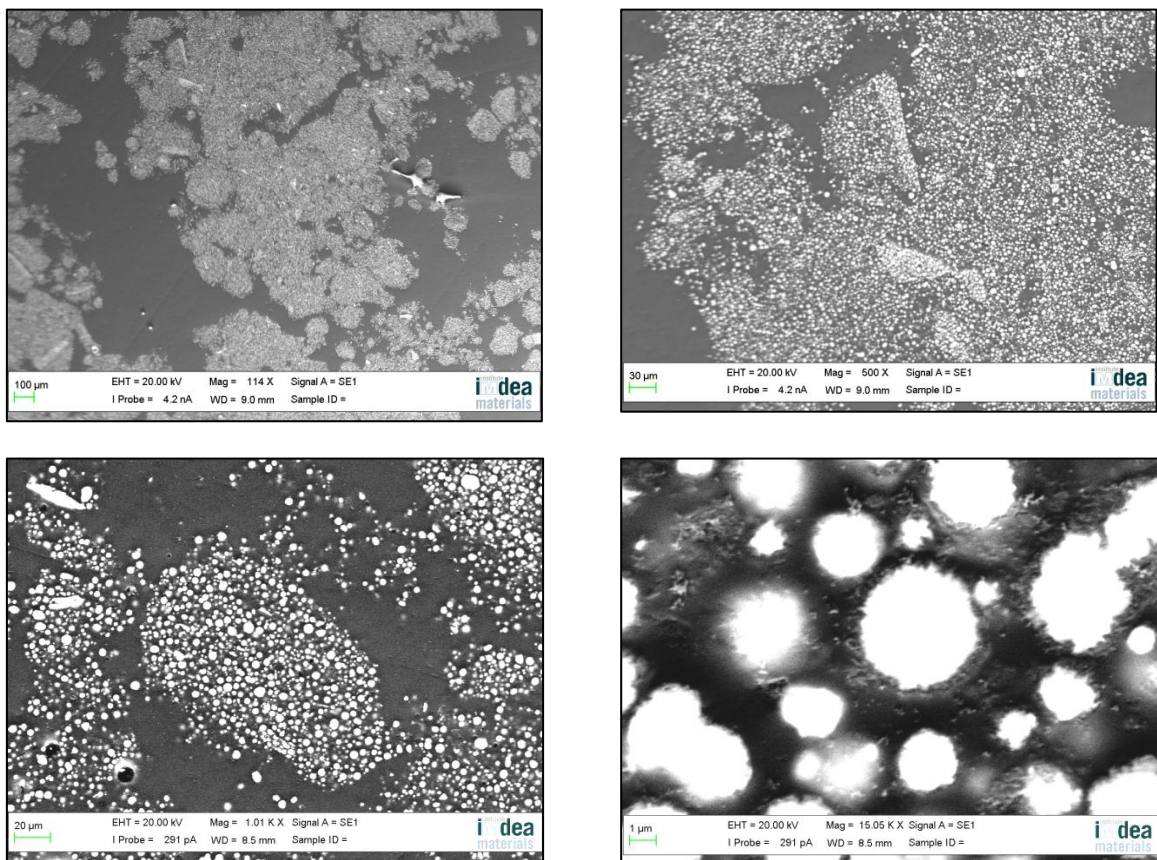
En cuanto al grado de introducción del carbono en el interior de las partículas de Invar, se puede ver claramente los dos casos extremos (Figuras 1d y 4d): la partícula de Invar puro tiene una superficie continua mientras que en la partícula de Invar con 20% en peso de CNTs se encuentran ambos elementos distribuidos heterogéneamente.



#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

- **Estudio de la microestructura del material compuesto (Invar + CNTs) en forma de polvo formado mediante la técnica de CVD y tras el proceso de molienda mecánica.**

En este apartado se analizan los aspectos más relevantes observados a partir del estudio de la microestructura de los polvos de Invar y nanotubos de carbono (20% en peso) sintetizados mediante la técnica del CVD. La forma de analizar la microestructura de estos polvos es idéntica a la realizada en el apartado anterior. Cabe recordar que las condiciones de molienda mecánica de estos polvos no fueron las mismas que para los polvos obtenidos mediante mezcla directa.



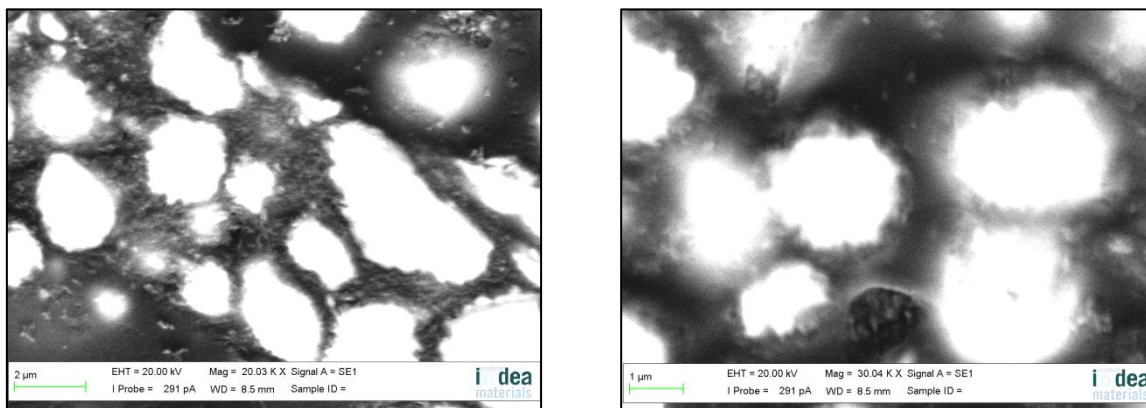
*Figura 42: Imágenes del SEM a diferentes magnificaciones de la sección transversal de una partícula o grupo de partículas de los polvos analizados.*

En el grupo de imágenes expuestas anteriormente (figura 42) se pueden observar las distintas formas que han tomado los aglomerados después del proceso de molienda mecánica (150 rpm / 30 minutos). A grandes magnificaciones vemos cómo algunas partículas de Invar que constituyen el aglomerado mantienen en parte su forma esférica original, mientras que otras adquieren una forma algo más irregular al haberse adherido entre ellas.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Por último, y apoyándonos en otras dos imágenes, se pueden distinguir claramente los nanotubos de carbono crecidos desde la superficie de las partículas de Invar.

En algunas zonas incluso se observa como los nanotubos crecidos sobre partículas diferentes contactan entre sí, entrelazándose.



*Figura 43: Imágenes del SEM a diferentes magnificaciones de la sección transversal de una partícula o grupo de partículas de los polvos analizados.*

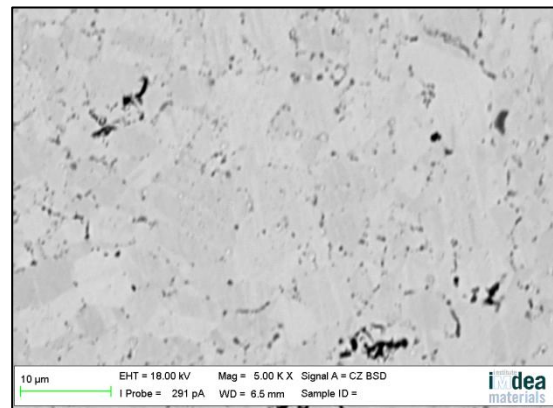
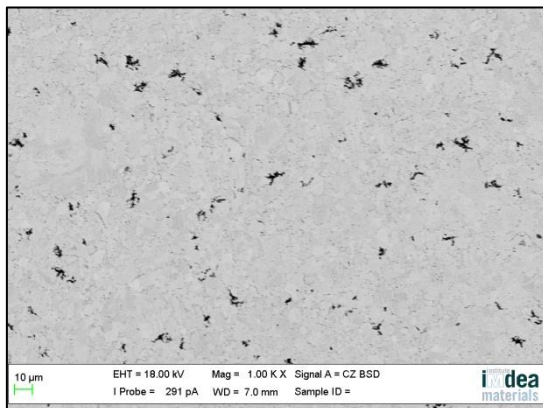
### 4.3. Compactación de los polvos.

El proceso siguiente a la molienda mecánica, en nuestro interés por medir las propiedades de los diferentes materiales formados, como ya se comentó en los capítulos 2 y 3, es la compactación de los polvos. La mecánica y el proceso de compactación utilizado es el mismo independientemente de la composición del material compuesto y fue explicada en el apartado 4 del Capítulo 3. En total se han realizado 10 ensayos de compactación: dos por cada una de las distintas composiciones del material compuesto (0, 5, 10 y 20% en peso de CNTs) obtenido por mezcla directa y otras dos para la composición del material compuesto (20% en peso de CNTs) obtenido por síntesis mediante CVD.

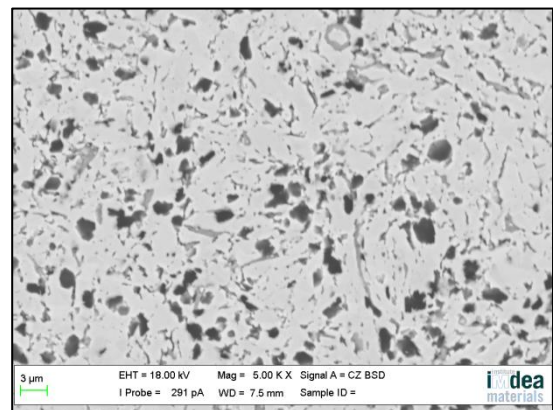
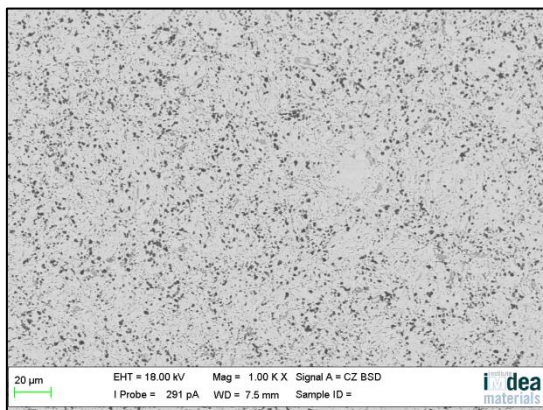
En este apartado nos centraremos en analizar las diferencias observables entre las diferentes composiciones del material compuesto obtenido mediante mezcla directa, así como la composición obtenida mediante la técnica de CVD.

A continuación se muestran diferentes imágenes, captadas por el equipo de SEM del laboratorio, de las superficies exteriores de las distintas muestras obtenidas tras el proceso de compactación y los procesos de lijado y pulido.

#### → *Invar puro.*



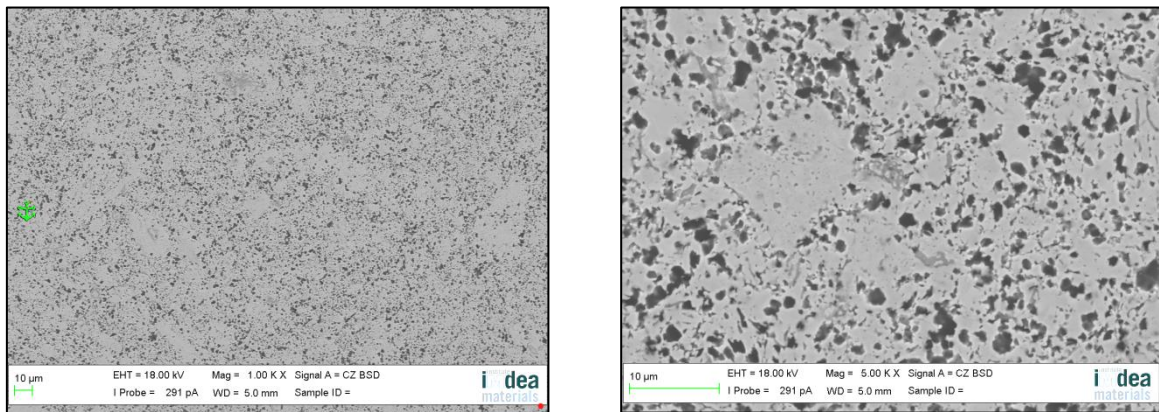
#### → *Invar con 5% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*



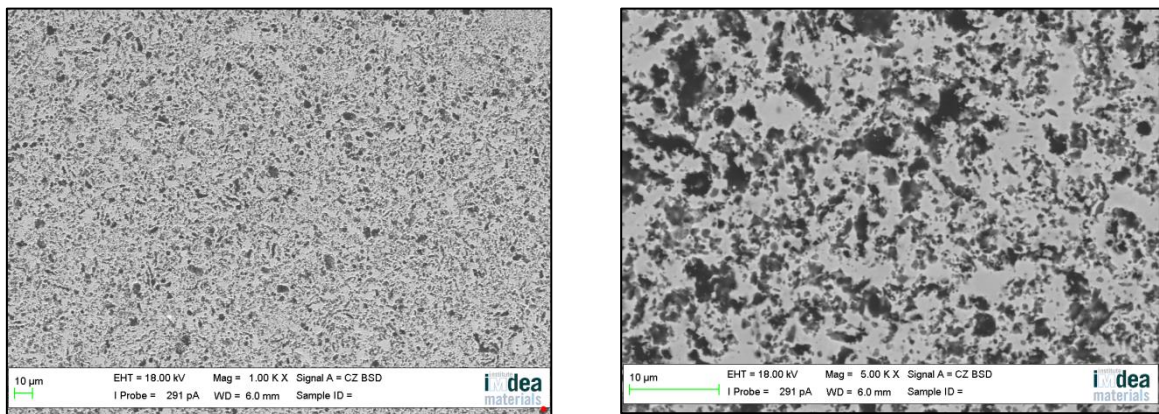


#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

➔ *Invar con 10% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*



➔ *Invar con 20% en peso de CNTs mediante mezcla directa.*



*Figura 44: Superficies de las piezas compactadas para cada una de las composiciones.*

En este apartado se comparan, para cada composición, dos imágenes: una a 1000 aumentos y otra a 5000. En ambos tipos de aumentos se observa perfectamente las diferencias existentes en las superficies de las muestras compactadas a medida que introducimos carbono en forma de nanotubos.

Con este grupo de imágenes (figura 44) comprobamos lo que es un hecho evidente: a medida que mezclamos mayor porcentaje de nanotubos comerciales con Invar puro, el carbono hace mayor acto de presencia tanto en el interior como en la superficie de las muestras tras la compactación por sinterización.



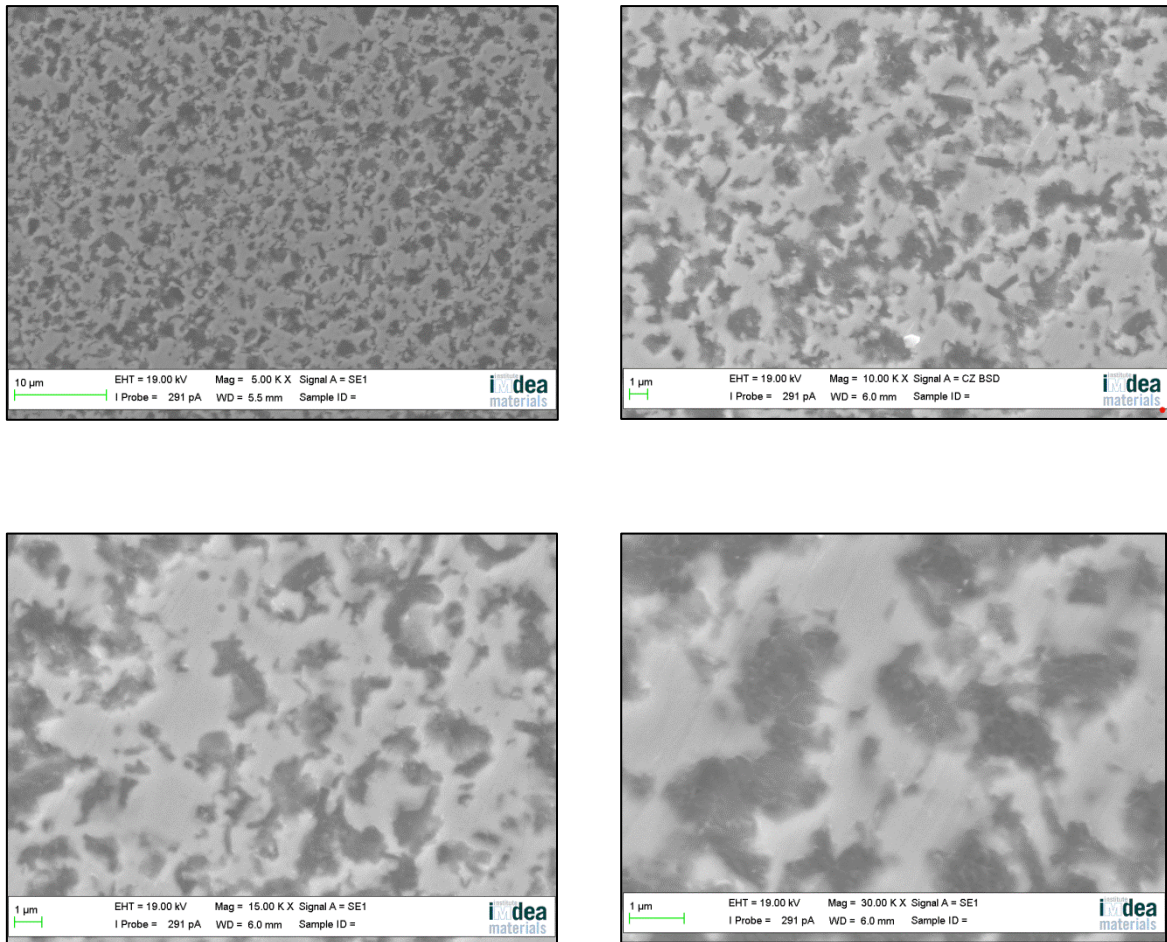
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

➔ *Invar con 20% en peso de CNTs mediante técnica de CVD.*

Por último, se han obtenido imágenes con el SEM de la superficie de la muestra de Invar con CNTs sintetizados con la técnica de CVD, con el objetivo de encontrar ciertas similitudes y diferencias con respecto a la muestra de igual composición formada por mezcla directa.

Con las dos imágenes superiores se puede llegar a la conclusión que la presencia de carbono en la superficie de esta muestra es más homogénea que en el caso anterior, ya que los tamaños y formas en los que aparece son más o menos parecidos en toda la imagen.

Por otro lado, en las dos imágenes inferiores se puede intuir la posible presencia de nanotubos de carbono en la muestra compactada.



*Figura 45: Imágenes captadas por el SEM de la superficie de la muestra Invar-20%CNTs por CVD.*

#### 4.4. Análisis de las propiedades del MCMM obtenido.

En esta parte del proyecto se analizarán los resultados obtenidos derivados de la medición de las diferentes propiedades consideradas a partir de las muestras compactadas, lijadas y pulidas.

##### 4.4.1. Propiedades físicas.

##### 4.4.1.1. Densidad.

Otra de las propiedades que han centrado nuestra atención es la *densidad*. En la mayoría de los materiales compuestos, la introducción del refuerzo suele conllevar una disminución de la densidad total del material, obteniendo así uno más ligero que el original. Por tanto, esperamos que la densidad del material compuesto Invar-CNTs disminuya a medida que introducimos mayor cantidad del segundo elemento. La densidad teórica del Invar puro es de 8 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la del Carbono es 2,27 g/cm<sup>3</sup>.

Para medir la densidad de las muestras obtenidas se ha recurrido al método tradicional de cálculo de densidad:

- Puesto que nuestras muestras son cilíndricas, de base y altura conocidas (aproximadamente 10 mm de diámetro y 4 mm de altura) calculamos su volumen correspondiente ( $V = h * \pi r^2$ ), mientras que obtenemos su masa mediante balanzas de precisión.

**Tabla 4.** Dimensiones de las muestras obtenidas tras proceso de compactación en caliente.

Tipo Muestra	Invar puro	Invar-5%CNTs	Invar-10%CNTs	Invar-20%CNTs
<b>Radio (mm)</b>	4,95	4,92	4,92	4,94
<b>Altura (mm)</b>	4,34	4,34	3,70	3,84

Así, la densidad se obtiene con la fórmula clásica de masa entre volumen, obteniendo los siguientes resultados:

<b>Invar puro</b>	V = 0,3341 m = 2,5482	<b>ρ = 7,63</b>	<b>Invar - 10%CNTs</b>	V = 0,2814 m = 1,7771	<b>ρ = 6,32</b>
<b>Invar - 5%CNTs</b>	V = 0,33 m = 2,2152	<b>ρ = 6,71</b>	<b>Invar - 20%CNTs</b>	V = 0,2944 m = 1,5563	<b>ρ = 5,29</b>

\*Nota: Los valores de volumen están expresados en cm<sup>3</sup> y los de masa en gramos.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Por tanto, para cada porcentaje en peso de carbono presente en las muestras analizadas, se tiene una densidad experimental y una densidad teórica dada por la fórmula:

$$\rho_{th} = \frac{100}{\frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2}}$$

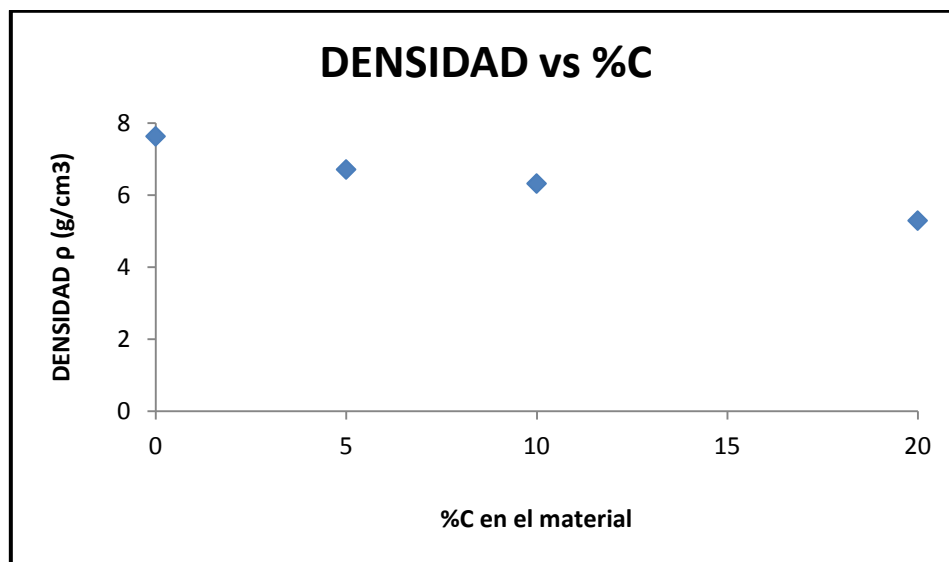
donde los parámetros  $\omega_1$  y  $\omega_2$  son los porcentajes en peso de cada uno de los elementos del material compuesto en cada tipo de muestra analizada.

La tabla 5 resume los resultados obtenidos para ambos tipos de densidades en función del porcentaje de carbono:

**Tabla 5.** Valores de densidad experimental y densidad teórica de las muestras.

%wt.C	$\rho_{exp.}$	$\rho_{teórica}$	$\rho_{exp}/\rho_{teórica}$
0	7,63	8	0.954
5	6,71	7,1035	0.945
10	6,32	6,3876	0.989
20	5,29	5,316	0.995

A continuación se representan en una gráfica las densidades experimentales obtenidas en función del porcentaje en peso de carbono presente en el material:



*Figura 46: Densidad experimental frente a porcentaje en peso de carbono presente en el material compuesto.*

Se observa como la densidad disminuye a medida que se introduce mayor cantidad de carbono como refuerzo, haciéndole más ligero. Por tanto, concluimos que los resultados experimentales se ajustan a lo esperado teóricamente.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Finalizamos este apartado mostrando el grado de densificación alcanzado en el proceso de compactación para cada una de las muestras analizadas.

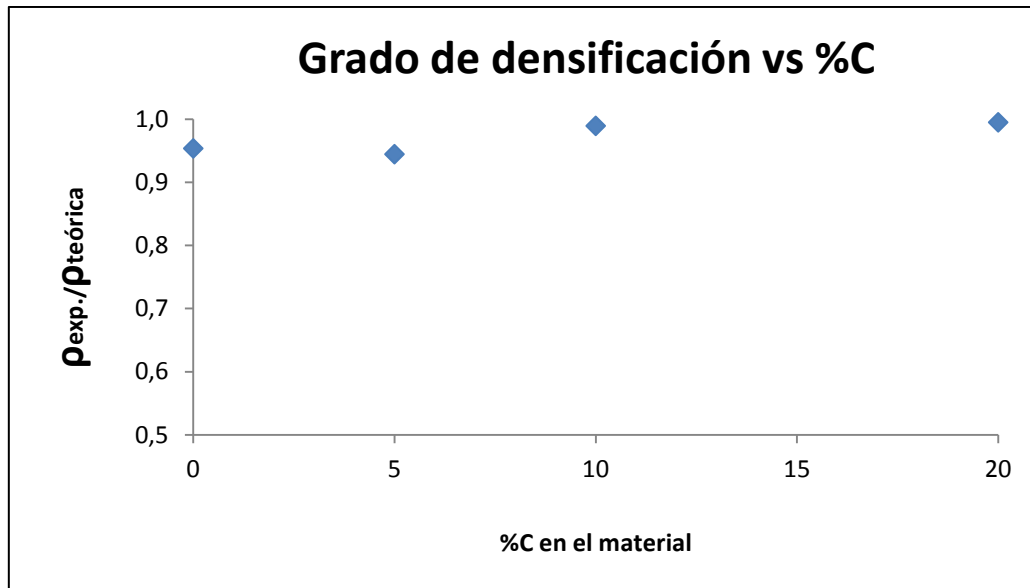


Figura 47: Grado de densificación de las muestras compactadas.

Se observa como la diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente y los valores calculados teóricamente son muy parecidos, por lo que el cociente de ambos valores para cada una de las muestras es muy próximo a la unidad.

Puesto que uno de los objetivos de este proyecto es comparar las dos técnicas empleadas para la formación de nuestro material compuesto, se ha realizado un ensayo de compactación con los polvos obtenidos mediante la técnica de CVD. Así, para finalizar este apartado, se van a comparar los resultados de densidad para la misma composición del material analizado (Invar-20%Carbono) obtenidos por los dos métodos expuestos con anterioridad.

La muestra compactada de Invar-CNTs sintetizados por CVD obtenida tiene un diámetro de 10 mm y una altura de 3,5 mm, por lo que su volumen es aproximadamente igual a 0,275 cm<sup>3</sup>. Dicha muestra tiene una masa igual a 1.3758 g, por lo que la densidad del material obtenido mediante esta técnica es igual a 5.01 g/cm<sup>3</sup>. En resumen:

	DENSIDAD EXPERIMENTAL (g/cm <sup>3</sup> )
MEZCLA DIRECTA	5,29
SÍNTESIS – CVD	5,01

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Esta pequeña variación en la densidad puede ser debida a numerosos factores, entre los que destacarían la diferente naturaleza de los nanotubos de carbono utilizados en ambas técnicas o las diferentes condiciones de molienda mecánica utilizadas.

Cabe destacar que mientras que con el método de mezcla directa los nanotubos de carbono utilizados eran multicapa, con el método de síntesis de CNTs por CVD, no sabemos a ciencia cierta la naturaleza de los nanotubos crecidos sobre el Invar. Por otro lado, es posible que el proceso de molienda mecánica pueda ejercer cierta influencia en los valores finales de densidad, y puesto que los polvos obtenidos por CVD se molieron en condiciones menos agresivas que los polvos obtenidos por mezcla directa, puede ser un motivo que explique esta pequeña diferencia.

### 4.4.2. Propiedades mecánicas.

#### 4.4.2.1. Dureza.

En cada una de las piezas compactadas obtenidas, correspondientes a cada una de las composiciones del material compuesto estudiado (Invar / Invar-5%CNTs / Invar-10%CNTs / Invar-20%CNTs), realizamos el ensayo de dureza Vickers, tal y como se explicó en el apartado 3.5.1.1 de este proyecto.

Se tomaron diferentes medidas de dureza en cuatro puntos distintos de la superficie de las piezas, previamente lijadas y pulidas. Así, se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 6.** Valores de dureza obtenidos para cada composición del material.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Promedio	Desv. St
0%C	212	206	211	202	208	5
5%C	181	174	177	179	178	3
10%C	163	159	161	159	161	2
20%C	148	137	145	144	144	5

En la figura 48 se representan los valores promedio de dureza recogidos en la tabla anterior, enfrentándolos en función del porcentaje en peso de carbono que posee la muestra analizada (los puntos azules son los valores promedio y las barras corresponden a la desviación estándar de las medidas realizadas).

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

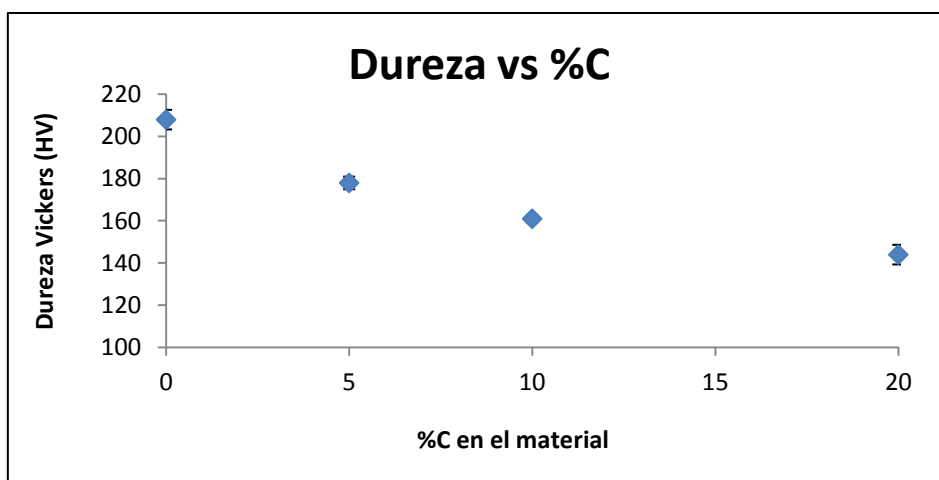


Figura 48: Dureza frente al porcentaje en peso de carbono presente en la muestra.

Se puede observar como la dureza del material compuesto Invar-CNTs disminuye a medida que aumentamos la presencia de carbono en la muestra, aproximadamente de forma exponencial.

Para finalizar este apartado, se muestran otras dos gráficas que pueden ser de interés: la primera (figura 49) representa la *dureza específica* (cociente entre dureza y densidad) frente al porcentaje en peso de carbono presente en el material, mientras que la segunda (figura 50) representa la dureza frente a la densidad:

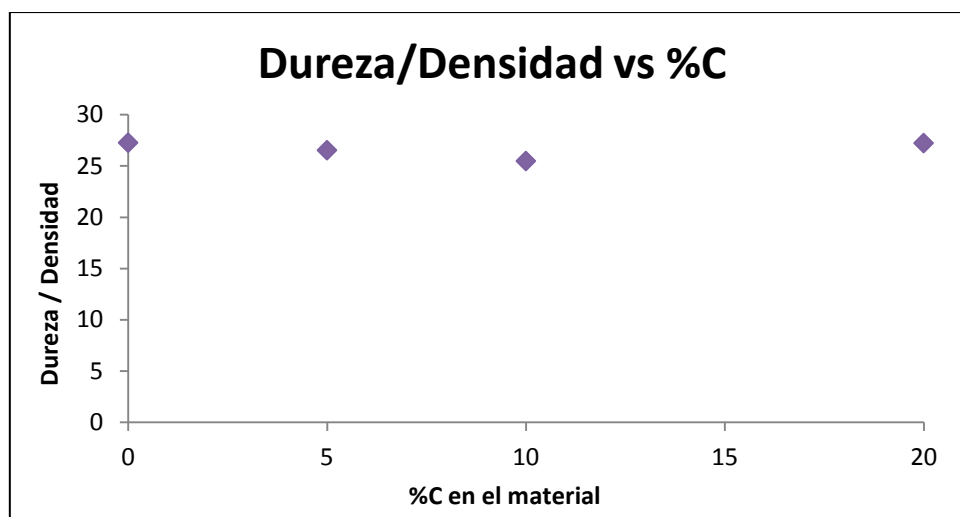


Figura 49: Dureza específica frente a porcentaje en peso de carbono introducido.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

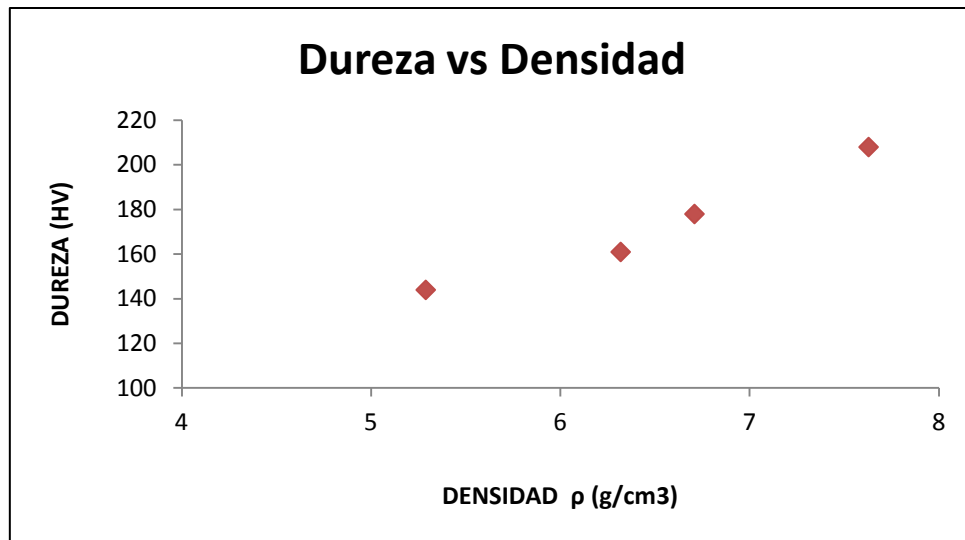


Figura 50: Dureza frente a densidad para cada composición de Invar-Carbono.

Se observa como la dureza específica se mantiene prácticamente constante independientemente del porcentaje en peso de carbono presente en el material compuesto. Esto es debido a que tanto la dureza como la densidad disminuyen más o menos en la misma proporción a medida que se introduce mayor cantidad de carbono. Se observa también claramente la relación entre la dureza y la densidad: las muestras más duras serán aquellas más densas y viceversa.

A continuación, se procede a comparar los valores de dureza obtenidos de dos muestras que poseen la misma composición del material compuesto estudiado (Invar-20%C) pero que han sido obtenidas mediante las dos técnicas estudiadas. Los valores de dureza medidos sobre la superficie de la muestra de Invar-20%C obtenida por la técnica CVD, posterior compactación, lijado y pulido, son:

**Tabla 7.** Valores de dureza obtenidos para la muestra Invar-20%C por CVD.

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Promedio
20%C	138	134	144	142	139

Comparando los valores promedios obtenidos para las dos técnicas utilizadas:

	DUREZA (HV)
MEZCLA DIRECTA	144
SÍNTESIS – CVD	139

Se puede observar como la pequeña variación existente en los valores de densidad, se vuelve a dar en los valores de dureza, volviendo a poner de manifiesto la estrecha relación entre ambas propiedades.

#### 4.4.2.2. Resistencia a la compresión.

En este apartado se tratarán de analizar las gráficas obtenidas por el software que controla el ensayo de compresión, centrando nuestra atención en la tendencia que experimentan diversos parámetros como por ejemplo, la resistencia máxima de compresión ( $\sigma_{UCS}$ ) o la deformación máxima a rotura ( $\epsilon_{rot}$ ), a medida que aumenta la presencia de carbono en la muestra.

En la figura 51 se recogen las cuatro gráficas tensión-deformación correspondientes a cada una de las composiciones del material estudiado.

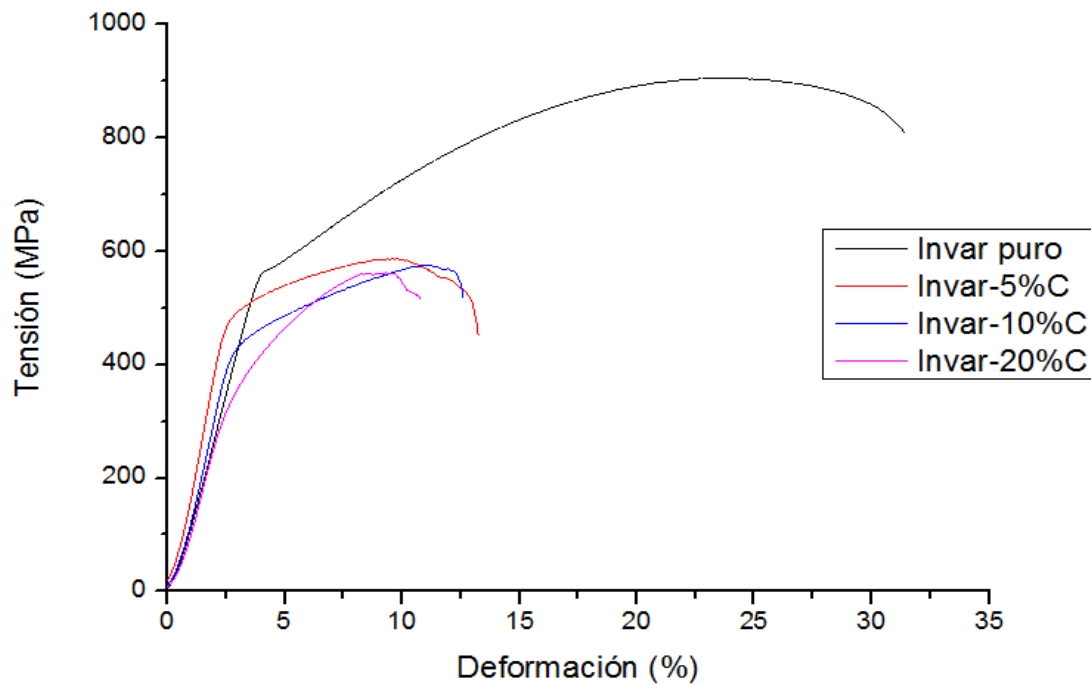


Figura 51: Curvas tensión-deformación correspondiente a un ensayo de compresión uniaxial.

Se puede observar como la curva tensión-deformación representada va degenerando poco a poco, es decir, a medida que la muestra contiene mayor cantidad de carbono, la división o transición entre zona elástica y zona plástica no es tan notoria como en el caso del Invar puro. Así mismo, se observa claramente como el tipo de carbono introducido en nuestro material (CNTs) afecta negativamente a las propiedades mecánicas de compresión.

Para conocer en mayor medida como afecta la presencia de carbono en los ensayos de compresión de nuestro material se va a analizar también la evolución que presentan algunos de los parámetros más característicos de estos ensayos, como por ejemplo, la resistencia máxima a compresión,  $\sigma_{UCS}$  (MPa), el módulo de Young,  $E$  (GPa), y las deformaciones correspondientes a los puntos de máxima compresión y rotura,  $\epsilon_{uniforme}$  y  $\epsilon_{rotura}$  (%).



#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

**Tabla 8:** Cuadro- resumen de los valores obtenidos en los ensayos de compresión realizados.

	$\sigma_{UCS}$	E	$\epsilon_{uniforme}$	$\epsilon_{rotura}$
Invar puro	905	15	23.7	31.4
Invar-5%C	586	22	9.6	13.3
Invar-10%C	574	18	11.0	12.6
Invar-20%C	561	15	9.3	10.8

Analizando detenidamente la tabla anterior llegamos a las siguientes conclusiones:

- A medida que la presencia de carbono aumenta, la resistencia máxima a la compresión disminuye, por lo que el material será capaz de soportar una menor carga de compresión. Sin embargo, las diferencias existentes entre las muestras que contienen carbono son mínimas.
- En cuanto al modulo de Young, observamos como los valores obtenidos en las muestras que contienen carbono son mayores que en el caso del Invar puro, obteniendo así un material más elástico.
- Sin embargo el aspecto más importante se desprende de los valores de deformación obtenidos. Mientras que el Invar puro es capaz de soportar grandes deformaciones hasta la rotura, la sola presencia de carbono en la muestra disminuye drásticamente dichas deformaciones, pasando el material de tener un comportamiento dúctil a tenerlo frágil.
- Por último, destacar que una mayor cantidad de carbono implica una menor diferencia entre la deformación uniforme y la deformación a rotura, es decir, la muestra rompe cada vez más cerca del punto donde se produce la máxima compresión

#### 4.4.3. Propiedades eléctricas.

##### 4.4.3.1. Conductividad eléctrica.

Como se comentó en el Capítulo 3, las medidas de conductividad eléctrica de las muestras se han obtenido mediante la aplicación de dos métodos diferentes. A continuación se resumen con una serie de tablas y gráficas los resultados obtenidos.

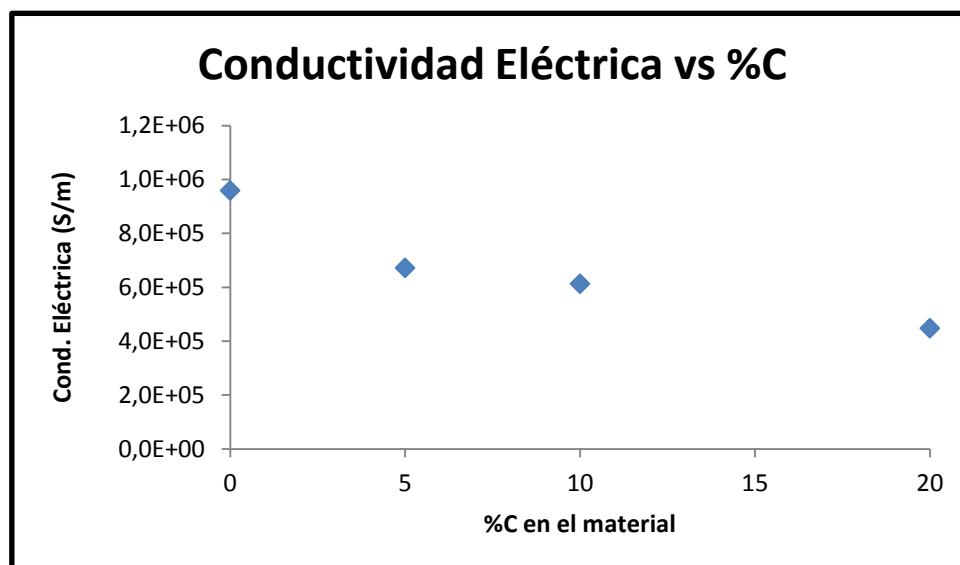
##### 1. Medidas de conductividad eléctrica por método de Corrientes de Foucault:

*Tabla 9: Resumen de las medidas de conductividad eléctrica para el método 1.*

Muestra	Cara A [% IACS]	Cara B [% IACS]	Media [% IACS]	Media [S/m]
1	2,45	2,62	2,54	9,59E+05
2	2,28	2,40	2,34	6,72E+05
3	1,75	1,69	1,72	6,13E+05
4	1,14	1,00	1,07	4,48E+05

Como se explicó en el capítulo 3, el IACS (International Annealed Copper Standard) es un valor de referencia a la hora de comparar un valor obtenido de conductividad eléctrica. Así, un valor del 100% del IACS se relaciona con el valor de  $5,8 \cdot 10^7$  S/m, que corresponde al valor de conductividad eléctrica del cobre recocido. Por tanto, el valor de % IACS medido nos sirve para saber cuánto de conductor es nuestro material con respecto al estándar. En la tabla anterior, cara A y cara B, hacen referencia a las dos caras planas de nuestra muestra.

En la figura 52 se representan los valores de conductividad eléctrica para cada una de las muestras analizadas mediante el método de las corrientes de Foucault.



*Figura 52: Variación de la conductividad eléctrica frente a la cantidad de carbono presente en la muestra para el método de las corrientes de Foucault.*

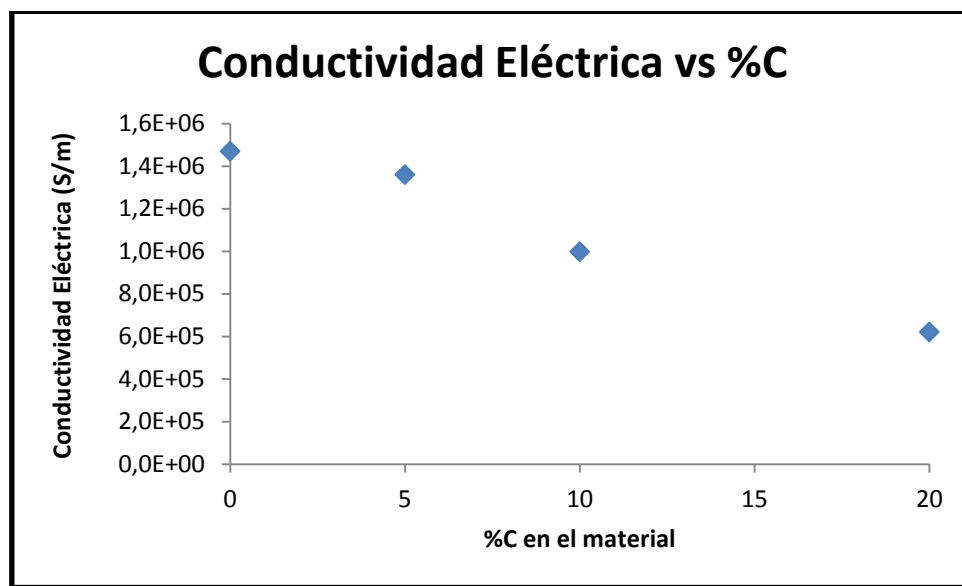
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

##### 2. Medidas de conductividad eléctrica por método de las 4 puntas:

*Tabla 10: Resumen de las medidas de conductividad eléctrica para el método 2.*

Muestra	Cara A [% IACS]	Cara B [% IACS]	Media [% IACS]	Media [S/m]
1	1,65	1,66	1,65	1,47E+06
2	1,14	1,18	1,16	1,36E+06
3	1,06	1,05	1,06	9,98E+05
4	1,05	0,50	0,77	6,21E+05

En la figura 53 se representan los valores de conductividad eléctrica para cada una de las muestras analizadas mediante el método de las cuatro puntas.



*Figura 53: Variación de la conductividad eléctrica frente a la cantidad de carbono presente en la muestra para el método de las cuatro puntas.*

Cabe destacar el hecho de que los valores obtenidos usando el método de las corrientes de Foucault están muy próximos al valor límite del rango de medición posible del equipo utilizado y por consiguiente, se han podido cometer posibles errores. Por tanto, las medidas tomadas con el método de las cuatro puntas serán consideradas como medidas más precisas.

Se puede observar como la presencia de carbono en la muestra afecta negativamente a la conductividad eléctrica del Invar reduciéndose en mayor medida cuánto más carbono hay. Aún con esta disminución de la conductividad eléctrica, el material seguiría siendo un buen conductor de la electricidad. Cabe destacar que la conductividad eléctrica teórica del Invar es de  $1,2 \cdot 10^6$  S/m, mientras que la del Carbono es de  $2,8 \cdot 10^4$  S/m, por lo que los resultados obtenidos son totalmente coherentes.

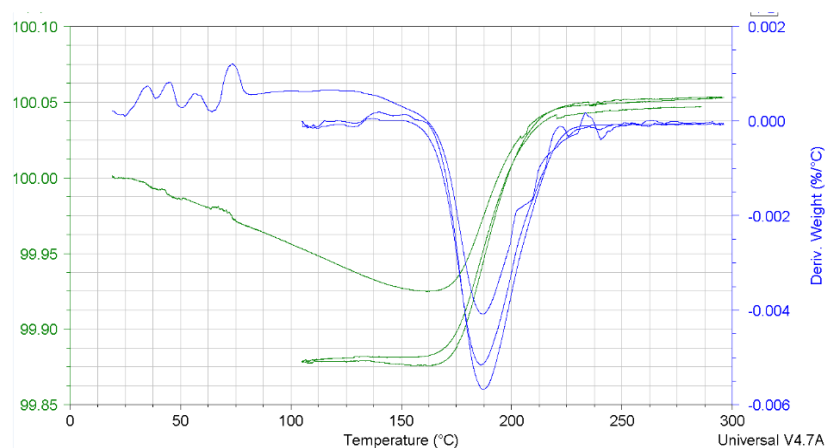
#### 4.4.4. Propiedades magnéticas.

Como ya se explicó en el capítulo 3, se pretende observar la existencia o no de una posible tendencia en cuanto a la Temperatura de Curie se refiere. Recordemos que dicha temperatura es característica de ciertos metales con propiedades magnéticas y que implica la conversión de un metal de ferromagnético a paramagnético.

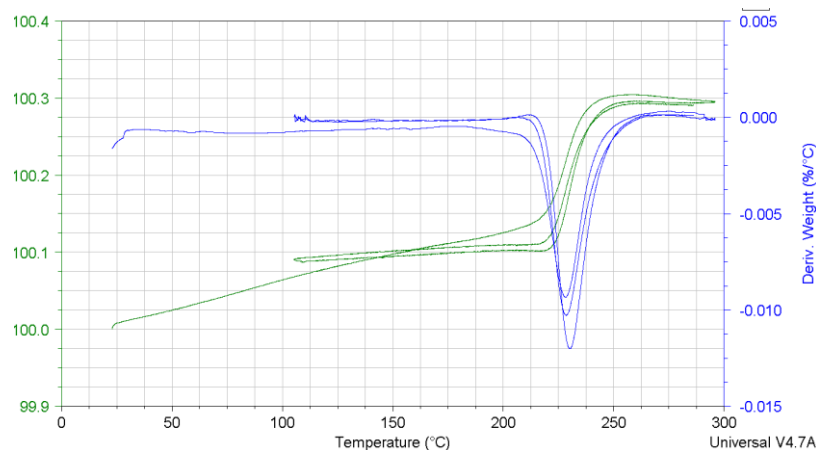
Con el fin de detectar la Temperatura de Curie en cada una de las composiciones de nuestro material compuesto, realizamos a cada muestra analizada un ciclo de calentamiento y posterior enfriamiento hasta una temperatura dada, superior a la Temperatura de Curie teórica para el Invar (230°C aprox.). Dicha temperatura corresponderá a aquella en la que se produzca un cambio de tendencia en la gráfica, concretamente, donde la derivada del peso alcance un valor mínimo.

A continuación se muestran las diferentes gráficas obtenidas para cada una de las composiciones de nuestro material:

→ Invar puro:

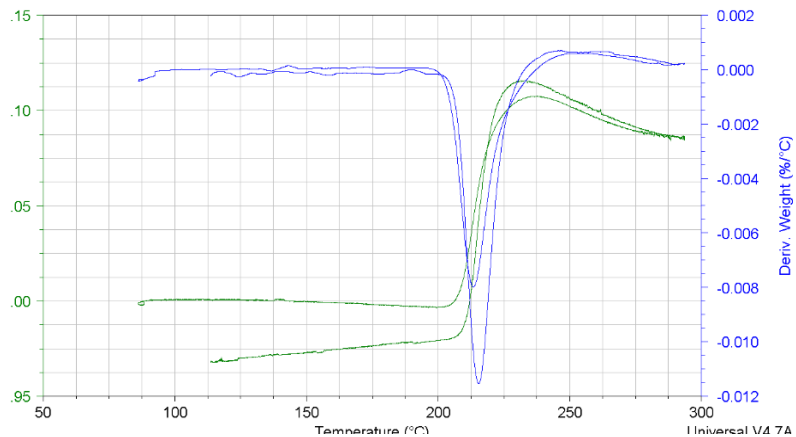


→ Invar-5%C:



#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

→ Invar-10%C:



→ Invar-20%C:

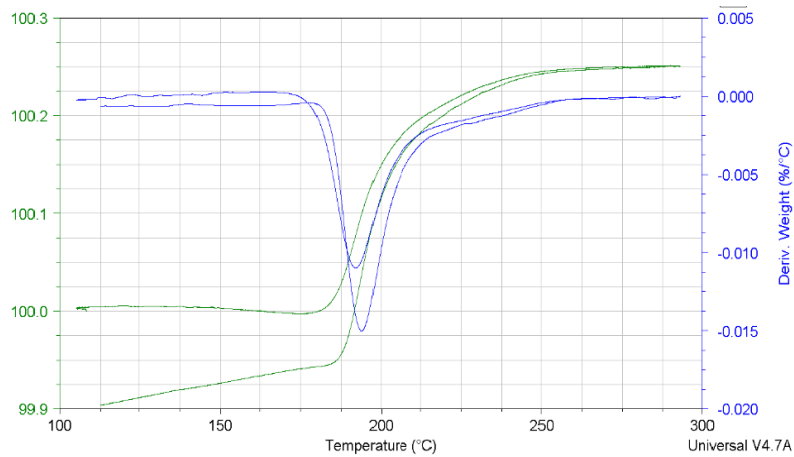


Figura 54: Diagramas de ganancia/pérdida de peso (mg) en función de la temperatura (°C)

Observando las gráficas se puede llegar a dos conclusiones claras: por un lado, la presencia inequívoca en todos los ensayos realizados del fenómeno detallado anteriormente, en el que el material pasa de ser atraído por el imán a dejar de serlo, es decir, pasa de tener un comportamiento ferromagnético a tenerlo paramagnético. Por otro lado, destaca también el hecho de que en todos los ensayos realizados, durante la primera rampa de calentamiento el material no se comporta de una manera estable, es decir, presenta una ganancia o pérdida de masa inesperada. Esto puede ser debido al proceso de compactación experimentado por el material, en el cual se producen rampas de calentamiento y enfriamiento bastante elevadas. Por tanto, entendemos dichas rampas iniciales como un proceso necesario de estabilización de la muestra analizada.

En cuanto a la Temperatura de Curie obtenida para cada una de las muestras analizadas no se puede concluir la existencia de una tendencia clara con respecto a la cantidad de carbono presente en el material. Para los casos de Invar puro, Invar-10%C e Invar-20%C, dicha temperatura se da en torno a los 200°C, mientras que para el caso de Invar-5%C, se localiza más próxima a los 230°C, temperatura teórica de la Temperatura de Curie en el Invar.

## 4.5. Caracterización del MCMM obtenido.

### 4.5.1. Difracción de Rayos-X.

En este apartado mostraremos los resultados obtenidos de utilizar la técnica de difracción de rayos X a nuestras muestras. Esta técnica es una de las más utilizadas para el estudio y análisis de los materiales y está basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

El objetivo fundamental por el cual se ha realizado esta caracterización es el de confirmar la presencia de nuestros materiales en la muestra mediante una técnica experimental de reconocido prestigio. Para ello, una vez realizado el experimento, el software que lo dirige proporciona una especie de espectro, conocido con el nombre de difractograma. Comparando dicho espectro con los patrones de difracción de los diferentes materiales, se llega a la conclusión de que los picos obtenidos en el difractograma del ensayo coinciden con los picos del patrón del Fe<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub>, tanto en intensidad como en la localización de los mismos. También el carbono se puede ver representado en el difractograma obtenido, ya que puede ser el causante del pico secundario que acompaña al pico principal en  $2\theta=44$ .

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las composiciones de nuestro material (tanto en forma de polvo como en forma consolidada) y los patrones de referencia tanto del Fe<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub> como del carbono.

✓ Difractogramas para las diferentes muestras del material en forma de polvo.

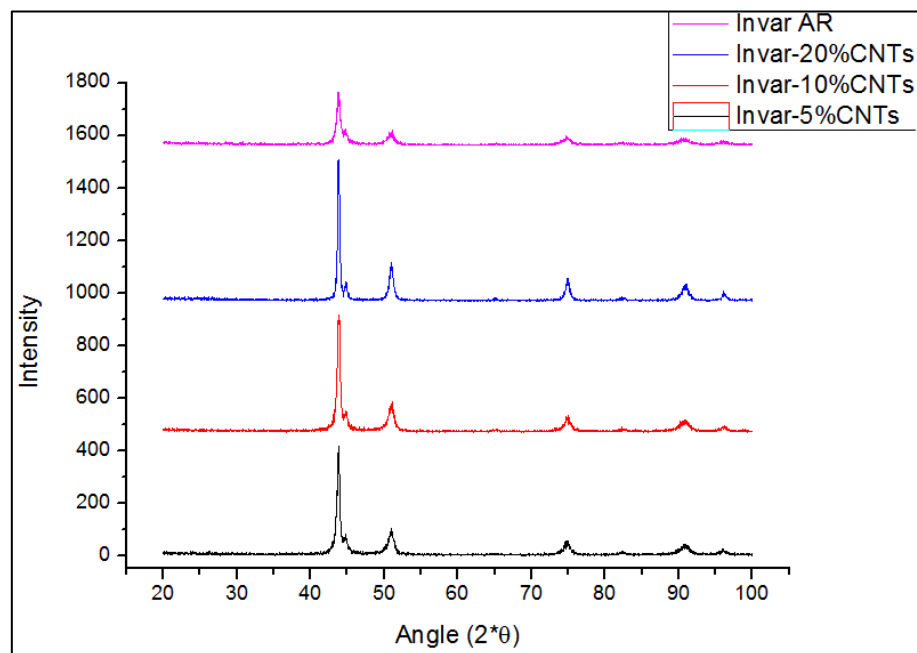


Figura 55: Difractograma para las diferentes composiciones en forma de polvo.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

✓ Difractogramas para las diferentes muestras del material en forma consolidada.

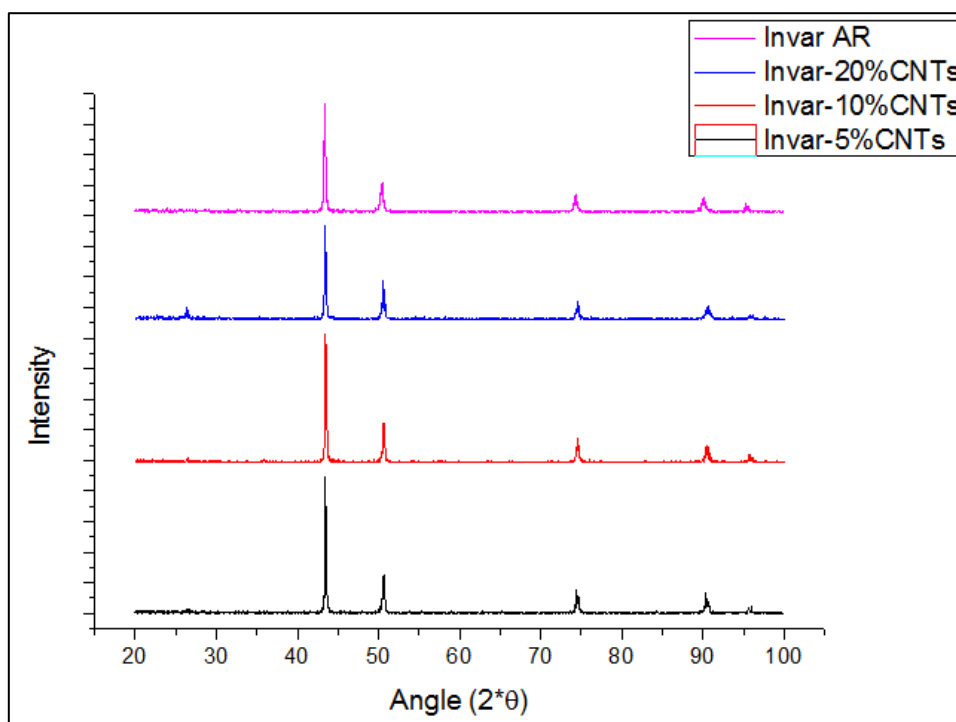
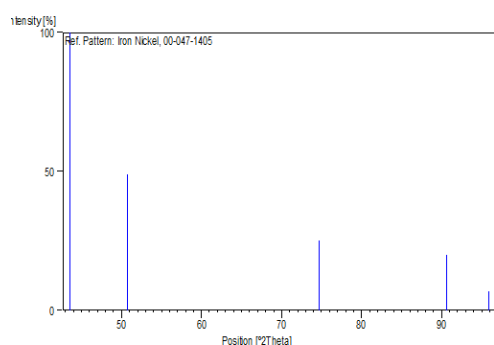


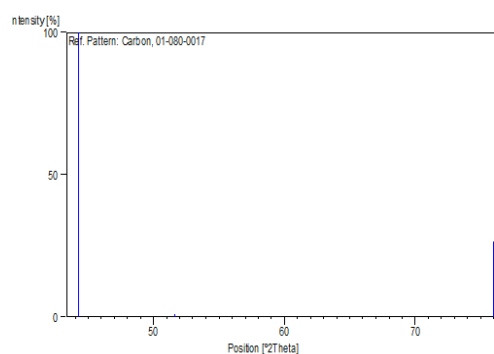
Figura 56: Difractograma para las diferentes composiciones en forma consolidada.

No se observan grandes diferencias entre los difractogramas del material en forma de polvo y en forma consolidada, por lo que el proceso de compactación no supone ninguna modificación de la estructura cristalina de nuestro material.

➤ **Patrón de referencia para el Fe<sub>64</sub>Ni<sub>36</sub>:**



➤ **Patrón de referencia para el carbono:**



## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO**



## 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.

En este trabajo se han desarrollado materiales compuestos de matriz metálica Invar-nanotubos de carbono. Se utilizaron dos técnicas distintas para la obtención del material en forma de polvo, con el fin de conocer las posibles diferencias existentes entre ambas. Una vez formado el material consolidado mediante compactación a alta temperatura se procedió a medir distintas propiedades, desde mecánicas hasta magnéticas.

En cuanto a la integración y dispersión de los nanotubos de carbono en los polvos de invar se puede concluir que tanto la molienda de baja energía como la de alta energía se muestran como técnicas eficaces, pero con la posibilidad existente de que la molienda de alta energía afecte negativamente a las características de los nanotubos.

Igualmente, el proceso de consolidación de los polvos a alta temperatura se realiza de manera exitosa al obtenerse muestras compactadas poco porosas y con grados de densificación cercanos a la unidad. Una vez realizados los procesos necesarios para adecuar la muestra, se obtuvo que la introducción de nanotubos de carbono produce una disminución similar tanto en la densidad como en la dureza.

Por otro lado, gracias a las diferentes técnicas de caracterización de materiales utilizadas, como son la difracción de rayos X o el microscopio electrónico de barrido (SEM), se ha podido constatar la presencia de nuestros elementos en cada una de las etapas que constituyen nuestro proceso experimental.

En cuanto a las propiedades mecánicas y eléctricas, vemos como la presencia de nanotubos de carbono afecta negativamente, no obteniendo las mejoras esperadas. A la temperatura de consolidación empleada, es probable que los nanotubos de carbono pierdan sus características propias (las comentadas en el apartado 2.3 de este proyecto) y pasen a ser simplemente grafito, fragilizando nuestro material de partida, que inicialmente posee carácter dúctil y conduciendo en menor grado la electricidad.

Por último, cabe destacar que la presencia de carbono en el material no afecta en gran medida a sus propiedades magnéticas, manteniendo aquellas del Invar puro, modificando aleatoriamente la temperatura de Curie.

### *Trabajo futuro*

Como trabajo futuro se plantea realizar un análisis dimensional de los materiales formados, en un rango de temperaturas que alcance los 1000°C, con el objetivo de ver cómo se comportan las muestras en ensayos de dilatación. La experiencia nos dice que, al ser el Invar un material con un coeficiente de expansión térmica muy bajo, los resultados que se obtendrían serían de interés. Similar a esto, sería interesante también medir la conductividad térmica de nuestros materiales.

En cuanto a aquellas propiedades en las que no se han obtenido los resultados esperados, podría ser de interés realizar ensayos de compresión a alta temperatura (y no a temperatura ambiente) y medir la conductividad eléctrica de la muestra obtenida por la técnica de CVD.

## REFERENCIAS

- [1] a. R. P. Singh, J. Y. Hwang, T. W. Scharf, J. Tiley, and R. Banerjee, "Bulk nickel–carbon nanotube nanocomposites by laser deposition," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 11, pp. 1393–1400, Nov. 2010.
- [2] J. B. Fogagnolo, E. M. Ruiz-Navas, M. H. Robert, and J. M. Torralba, "6061 Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical milling," *Scr. Mater.*, vol. 47, no. 4, pp. 243–248, Aug. 2002.
- [3] A. G. Nasibulin, T. Koltsova, L. I. Nasibulina, I. V. Anoshkin, A. Semench, O. V. Tolochko, and E. I. Kauppinen, "A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 1862–1871, Apr. 2013.
- [4] S. R. Bakshi, D. Lahiri, and a Agarwal, "Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review," *Int. Mater. Rev.*, vol. 55, no. 1, pp. 41–64, Jan. 2010.
- [5] Low thermal expansion cast iron, moulds constructed thereof and their use in moduling. EP 0368565 B1. Concesión. March 2000. Takanobu C/O Intellectual Property Div. Nishimura.
- [6] Janine Benyus. Conferencia en TED (Technology, Entertainment, Design) en 2009.
- [7] Iijima S. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature* vol.354, pp. 56-58. Nov 1991.
- [8] Tessonnier JP. "Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review". *ChemSusChem*, vol. 4, no 7, pp 824–847, Jul 2011.
- [9] Raymond M. Reilly. "Carbon nanotubes: Potential benefits and risks of nanotechnology in Nuclear Medicine". *Journal of Nuclear Medicine*, vol 48, no. 7, pp. 1039-1042. Jul 2007.
- [10] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, Aug. 2006.
- [11] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes". *Nature*, vol 381, pp. 678–680. June 1996.
- [12] Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, de Heer WA. "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes". *Science*, vol. 283, no 5407, pp. 1513–1516. March 1999.
- [13] Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. "Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes". *Science*, vol. 277, no. 5334, pp. 1971–1975. Sept. 1997.

- [14] Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Kelly TF, Ruoff RS. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640. Jan. 2000.
- [15] Wei BQ, Vajtai R, Ajayan PM. "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes". *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 8, pp.1172–1174. Aug. 2001.
- [16] Hone J, Llaguno MC, Biercuk MJ, Johnson AT, Batlogg B, Benes Z, et al. "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials". *Applied Physics A* —vol. 74, no. 3, pp.339–343. March 2002.
- [17] V. Jourdain and C. Bichara, "Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 58, pp. 2–39, Jul. 2013.
- [18] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1–2. pp. 1–184, 2001.
- [19] J. B. Fogagnolo, E. M. Ruiz-Navas, M. H. Robert, and J. M. Torralba, "6061 Al reinforced with silicon nitride particles processed by mechanical milling," *Scr. Mater.*, vol. 47, no. 4, pp. 243–248, Aug. 2002.